Darstellung und Eigenschaften mesomerer Phosphorradikale

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

HERBERT EGGENSPERGER
aus Stuttgart

1962

7256

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549606_0042

Darstellung und Eigenschaften mesomerer Phosphorradikale

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

Herbert Eggensperger

aus Stuttgart

1962

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Juli 1962

Dekan: Professor Dr. Karl G r e l l

1. Berichterstatter: Professor Dr. Eugen M ü l l e r

2. Berichterstatter: Professor Dr. Dr. h.c. Walter H ü c k e l

Fotodruck: Mikrokopie G.m.b.H. München 2, Weinstr. 4

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn

Professor Dr. E u g e n M ü l l e r ,

Direktor des Chemischen Instituts der Universität Tübingen, ausgeführt.

Mein verehrter Lehrer widmete ihr stets sein volles Interesse und gewährte mir grosse Freizügigkeit im Arbeiten. Ich schulde ihm dafür herzlichen Dank.

Inhaltsübersicht

Seite

Einleitung 9

Theoretischer Teil

A. Phosphine als Donatoren in paramagnetischen Charge-Transfer-Komplexen 12

1. Variation der Oxydationsmittel. 12

2. Variation der Phosphine 13

a) Chloranil 13
b) Fluoranil 15
c) p-Benzochinon 15
d) Tetra-cyano-äthylen 15
e) Zusammenfassung 15

B. Phosphyl und N-Pikryl-P,P-diphenyl-amino-phosphin

1. Phosphyle nach Hein 17
2. N-Pikryl-P,P-diphenyl-amino-phosphin 19

C. Darstellung des Diphenyl-(4-hydroxy-3,5-di-tert.-butyl-phenyl)-phosphins und seiner Derivate 20

1. Verschiedene Versuche zur Darstellung von Diphenyl-(4-hydroxy-3,5-di-tert.-butyl-phenyl)-phosphin. . 22

a) über die Grignard-Synthese 22
b) über lithiumorganische Verbindungen 22
c) über 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl 23
d) über 4-Brom-2,4,6-tri-tert.-butyl-cyclohexadien(2,5)-on(1) 24
e) durch Isobutylierung nach Stroh 24
f) über Diphenyl-phosphin-kalium und 4-Brom-2,6-di-tert.-butyl-phenol 25

2. Aufklärung eines unvermuteten EPR-Signals 27

3. Darstellung des Diphenyl-(4-hydroxy-3,5-di-tert.-butyl-phenyl)-phosphinsulfids (X) 27

4. Darstellung des Rohprodukts von Diphenyl-(4-hydroxy-3,5-di-tert.-butyl-phenyl)-phosphin (VIII). 29

Seite

5. Mechanismus der Reaktion 29

6. Darstellung von Diphenyl-(hydroxymethyl)-(4-hydroxy-3,5-di-tert.-butyl-phenyl)-phosphonium-chlorid (XI) 32

7. Darstellung von Diphenyl-(4-hydroxy-3,5-di-tert.-butyl-phenyl)-phosphin (VIII) 33

8. Diphenyl-(4-hydroxy-3,5-di-tert.-butyl-phenyl)-phosphinoxyd (XII)

a) Darstellung 33

b) Eigenschaften 34

9. Diphenyl-äthyl-(4-hydroxy-3,5-di-tert.-butyl-phenyl)-phosphonium-fluoroborat (XIII) 35

D. Darstellung der mesomeren Phosphor-Radikale 35

1. Diphenyl-(4-oxo-3,5-di-tert.-butyl-cyclohexadien(2,5)-ylium)-thiophosphyl (XIV)

a) EPR-Untersuchung 36

b) Eigenschaften 38

c) Zerfallsreaktionen des „blauen Phosphorradikals" 39

2. Diphenyl-(3,5-di-tert.-butyl-phenolat(4))-phosphinium-Radikal (XVI) 42

3. Diphenyl-(hydroxymethyl)-(4-oxo-3,5-di-tert.-butyl-cyclohexadien(2,5)-ylium)-phosphonium-chlorid-Radikal (XVII) 44

4. Diphenyl-äthyl-(4-oxo-3,5-di-tert.-butyl-cyclohexadien(2,5)-ylium)-phosphonium-fluoroborat-Radikal (XVIII) 45

5. Diphenyl-(4-oxo-3,5-di-tert.-butyl-cyclohexadien-(2,5)-ylium)-phosphyl (XIX)

a) EPR-Spektrum 46

b) Darstellung eines Dimeren XX 47

E. Vergleich der mesomeren Phosphorradikale 48

F. Phosphorradikale und der Charakter der Phosphorbindung 51

Zusammenfassung 54

Seite

Experimenteller Teil

Allgemeines 56

A. Darstellung der Phosphine

1. Tri-o-anisyl-phosphin (V) 57
2. Tri-p-anisyl-phosphin (II) 57
3. Tri-(p-N,N-dimethyl-anilino)-phosphin (III) . . . 58
4. Tri-o-tolyl-phosphin (VI) 58
5. Tris-biphenylyl-phosphin (Trixenylphosphin) (VII) 59
   a) 4-Chlordiphenyl aus 4-Hydroxydiphenyl . . . 59
   b) 4-Chlordiphenyl aus Acetanilid 59
   c) Tris-biphenylyl-phosphin 60
6. Triäthylphosphin 61
7. Diphenyl-chlor-phosphin 61
   a) Diphenyl-phosphino-dithionige Säure 61
   b) Diphenyl-chlor-phosphin 62
8. Darstellungsversuch von N-Pikryl-P-diphenyl-amino-phosphin („Goldschmidt'sches Analogon") 62
   a) Tri-nitro-anilin 62
   b) Kondensationsversuch des Goldschmidt'schen Analogons 63
9. Erfolglose Darstellungsversuche von Diphenyl-(4-hydroxy-3,5-di-tert.-butyl-phenyl)-phosphin
   a) über die Grignard-Synthese 63
   b) über lithiumorganische Verbindungen 63
   c) über 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl 64
   d) über 4-Brom-2,4,6-tri-tert.-butyl-cyclo-hexadien(2,5)-on(1) und Diphenyl-phosphin-kalium 64
   e) durch Isobutylierung nach Stroh 65
      α) p-Anisyl-diphenyl-phosphin 65
      β) (4-Hydroxy-phenyl)-diphenyl-phosphonium-hydrobromid 65
      γ) Isobutylierungsversuch 65

Seite

10) Diphenyl-(4-hydroxy-3,5-di-tert.-butyl-phenyl)-phosphin-Rohprodukt („Rohphosphin") .

a) nach der Vorschrift von Issleib 66
b) analog einer Vorschrift von Kuchen 67

11) Diphenyl-(4-hydroxy-3,5-di-tert.-butyl-phenyl)-phosphinsulfid (X) 68

12. Diphenyl-(4-hydroxy-3,5-di-tert.-butyl-phenyl)-phosphinoxyd (XII) 68

13. Diphenyl-(4-hydroxy-3,5-di-tert.-butyl-phenyl)-äthyl-phosphonium-fluoroborat (XIII) 69

14. Diphenyl-(hydroxymethyl)-(4-hydroxy-3,5-di-tert.-butyl-phenyl)-phosphonium-chlorid (XI) 70

15. Diphenyl-(4-hydroxy-3,5-di-tert.-butyl-phenyl)-phosphin (VIII) 71

16. Tetra-phenyl-äthylen-diphosphin (IX) 71

B. Darstellung anorganischer Oxydationsmittel

1. Aktives Bleidioxyd 72

2. Chlortetroxyd 72

3. Dipyridin-CerIV-hexachlorid 72

C. Darstellung einiger Ausgangsprodukte

1. Tetra-cyano-äthylen

a) Malonitril-Kaliumbromid-Komplex. 73
b) Tetra-cyano-äthylen 73

2. 4-Jod-2,6-di-tert.-butyl-phenol 74

3. 4-Brom-2,6-di-tert.-butyl-phenol 74

4. Darstellungsversuch von 4-Phenoxy-2,6-di-tert.-butyl-phenol 74

D. Darstellung der Radikale

1. Oxydation mit Bleidioxyd 75

2. Oxydation mit Pyridin-CerIV-hexachlorid 75

3. Oxydation mit Chlortetroxyd 75

4. Oxydation mit Radikalen 75

Seite

5. Oxydation mit p-Benzochinonen und Tetra-cyano-äthylen 76

6. Oxydation mit p-Benzochinonen bei sehr kurzlebigen Radikalen 76

7. Dehydrierung mit alkalischer Kalium-hexa-cyano-ferrat(III)-Lösung

a) Verhältnismässig beständige Radikale 77

b) Dehydrierung zum „roten Phosphorradikal" . . 77

8. Darstellung des dimeren Radikals XX nach der etwas modifizierten Methode der „oxydativen Fällung" 77

E. Eigenschaften der Radikale

1. Darstellung des Addukts XV nach modifizierter „oxydativer Fällung" 78

2. Darstellung des Addukts XXI 78

3. Titration frisch bereiteter Radikallösungen . . . 79

4. Titration von XX 79

F. EPR-Messungen 80

1. Zu Tabelle 1 80

2. Zu Tabelle 2 82

3. Radikalnachweis beim Auflösen von XV 83

4. Dissoziation des Radikal-Dimeren XX 83

G. Übersicht über die IR-Spektren 84

Literaturverzeichnis 87

Einleitung

In den letzten Jahren hat die Chemie organischer Phosphorverbindungen einen erstaunlich rapiden Aufschwung erfahren. Dies hat seinen Grund in ihrer immer vielseitigeren industriellen Anwendungsmöglichkeit z.B. auf den Gebieten der Pflanzenschutzmittel, der Polymerisation, der Farbstoffe, der Flotationsmittel usw. Beim Studium der im gleichen Masse angeschwollenen Phosphorliteratur fällt auf, dass zahlreiche Synthesen organischer Phosphorverbindungen über die verschiedensten Arten von Phosphorradikalen als Zwischenprodukte formuliert werden. So nimmt Ch.Walling[1] bei der thermisch oder photochemisch katalysierten Reaktion zwischen Merkaptanen und Phosphiten, die nach der Bruttogleichung

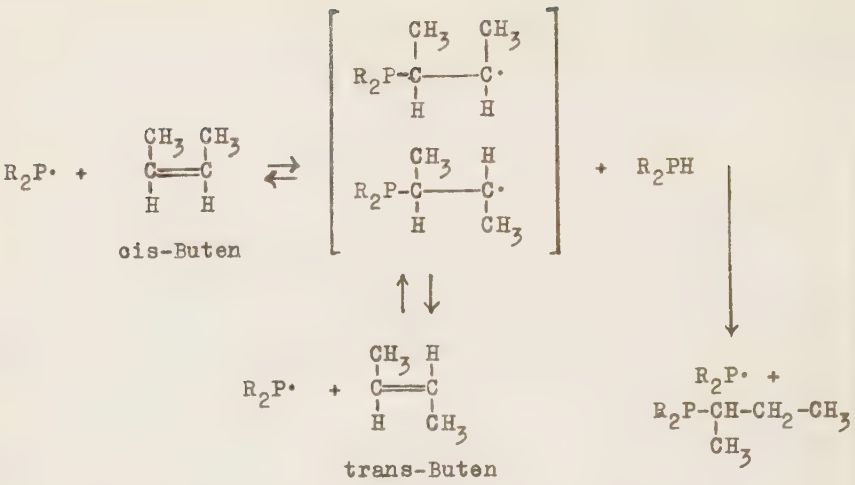
$$RSH + P(OC_2H_5)_3 \longrightarrow RH + SP(OC_2H_5)_3$$

abläuft, ein intermediär beim Kettenprozess entstehendes Phosphitradikal an: $RS\dot{P}(OC_2H_5)_3$.

Bei der Einwirkung von Trichlormethylradikalen auf Trialkylphosphite sollen nach Cadogan und Foster[2] Phosphitradikale entsprechend folgender Gleichung auftreten:

$$\cdot CCl_3 + (RO)_3P \longrightarrow (RO)_3\dot{P}CCl_3$$

Sogenannte Phosphinylradikale, die durch Azo-bis-isobuttersäurenitril als Radikalbildner entstehen, lässt J.Pellon[3] auf cis- und trans-Olefine einwirken, wodurch diese in reversiblen Gleichgewichtsreaktionen isomerisiert werden:



Aromatische Verbindungen werden mittels Phosphonsäureestern und tert.-Butylperoxyd am Kern phosphoniert:

$$t\text{-}C_4H_9O\cdot + HP(O)(OR)_2 \longrightarrow \cdot P(O)(OR)_2 + t\text{-}C_4H_9OH$$

Phosphonester-Radikale sollen dabei Zwischenprodukte sein[4].

Weil Styrol in Gegenwart von erhitztem Pentaphenylphosphor polymerisiert, nimmt G.Wittig[5] einen radikalischen Zerfall der Phosphorverbindung an.

Vor kurzem berichteten Neunhoeffer und Mitarb.[6] über EPR-Signale, die sie bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf verschiedene , substituierte, aromatische tertiäre Phosphine erhalten haben.

Für die Reaktion zwischen Triphenylphosphin und Bromoform bei erhöhter Temperatur oder unter Belichtung ist nach Ramirez[7] ein sogenanntes Phosphoranyl-Radikal das Zwischenprodukt:

$$(C_6H_5)_3P + \cdot CHBr_2 \longrightarrow (C_6H_5)_3\dot{P}CHBr_2$$

Beispiele dieser Art liessen sich in beliebiger Zahl hinzufügen.

Den ersten deutlichen Hinweis auf ein vermutetes Phosphor-Radikal gibt F.Hein[8] im Jahre 1953. Analog zur Darstellung der Metallketyle aus Ketonen erhält er durch Einwirkung von Alkalimetallen auf tertiäre, aromatische Phosphinoxyde farbige Lösungen, die paramagnetisch sind. Er bezeichnet sie als Phosphyle:

$$(C_6H_5)_3\dot{P}\text{-}\underline{\overline{O}}^{(-)}\ K^{(+)}$$

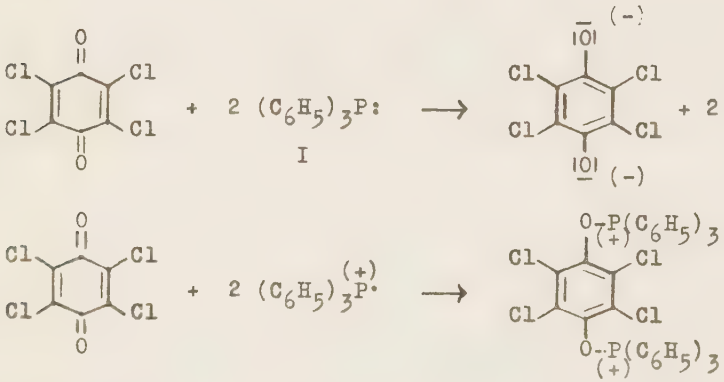
Im Jahre 1956 stellt Ramirez[9] bei der Umsetzung von Triphenylphosphin mit Tetrachlor-p-benzochinon (Chloranil) eine Rotfärbung, sowie ein Signal von zwei Peaks mit der Methode der paramagnetischen Elektronenresonanz (EPR) fest.

In der vorliegenden Arbeit wird versucht, auf mehreren, untereinander gänzlich verschiedenen Wegen zu solchen paramagnetischen Phosphorverbindungen zu gelangen, bei denen die Radikalnatur des Phosphoratome eindeutig zu beweisen ist.
Im ersten Teil wird der Verbindungstyp näher untersucht, den Ramirez in der erwähnten Arbeit[9] vorstellt.

Theoretischer Teil

A. Phosphine als Donatoren in paramagnetischen Charge-Transfer-Komplexen

Die Reaktion zwischen Triphenylphosphin und Chloranil - beide Partner in benzolischer Lösung - , die Ramirez nach Gl.(1) formuliert[9], wird in der Weise näher untersucht, dass sowohl die Phosphinkomponente als auch das Oxydationsmittel variiert werden.



(Gl.1)

1. Variation der Oxydationsmittel

Die eingesetzten Oxydantien, die mit verschiedenen Phosphinen umgesetzt werden, sind in Tab.1 (S. 81) zusammengestellt. Dazu gehören anorganische Verbindungen bekannt grosser Oxydationskraft wie z.B. $ClO_4^{\cdot}$ und Cersalz (2. u. 3.), Sauerstoffradikale verschiedenen Redoxpotentials und schliesslich sym. Trinitrobenzol, das als guter Komplexbildner und schwaches Oxydationsmittel gilt. Einige zeigen zwar eine Reaktion (2., 3., 9.), bilden aber keine paramagnetischen Zwischen- oder Endprodukte, andere greifen die angebotenen Phosphine überhaupt nicht an. Schon von diesen Versuchen aus lässt sich

die Vermutung aufstellen, dass nicht allein das Oxydationspotential, sondern vor allem der Bau und die räumliche Anordnungsmöglichkeit der elektronenaffinen Verbindungen am Zustandekommen paramagnetischer Produkte mitentscheidet.

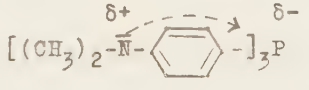
2. Variation der Phosphine

Es wird nun der Einfluss der Substituenten am Phosphinmolekül auf das EPR-Spektrum im engeren Rahmen des Reaktionstyps Gl.(1) untersucht, d.h. an solchen Beispielen, bei denen Komplexbildner die Oxydationsmittel sind. Tab.2 gibt eine Übersicht der hier betrachteten Reaktionen (S. 82).

a) Chloranil

Die parasubstituierten aromatischen Phosphine Tri-p-anisylphosphin (II) und Tri-(p-N,N-dimethylanilino)-phosphin (III) bilden beim Mischen ihrer benzolischen Lösungen mit Chloranil-Lösung unter Stickstoff momentan tiefrote Färbungen. Die dabei zu beobachtenden EPR-Spektren zeigen zwei Linien, und zwar dieselben, die auch bei Verwendung von Diphenyl-(4-hydroxy-3,5-ditert.-butyl-phenyl)-phosphin (VIII) (Tab.2, 4a) und Triphenylphosphin (I) selbst auftreten. Die in Richtung Phosphoratom Elektronen schiebenden Methoxy- und Dimethylaminogruppen

II



III

verursachen deutlich einen rascheren Reaktionsablauf, d.h. anfänglich höheren Radikalgehalt der Lösung (bei II den zehnfachen gegenüber I), aber auch einen schnelleren Abfall der Radikalintensität. Wird VIII als Elektronendonator eingesetzt, so kann das Anwachsen des Paramagnetismus gut beobachtet werden, Rotfärbung und EPR-Signal sind noch nach acht Tagen vorhanden.

Triäthylphosphin reagiert so schnell, dass eine besondere Messmethode nötig ist, um das EPR-Spektrum aufnehmen zu können. Der Einfluss der erwähnten Parasubstituenten der aromatischen

Phosphine auf die Linienabstände der EPR-Spektren ist in Tab.2 (S. 82) deutlich zu sehen.

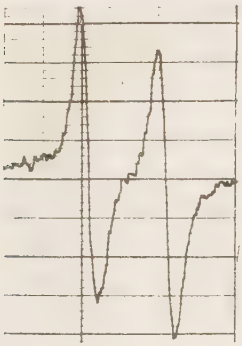


Abb. 1

EPR-Spektrum des Tri-p-anisyl-phosphin-Chloranil-Komplexes

Beim Übergang zu orthosubstituierten aromatischen Phosphinen fällt die Farbänderung auf, die über dunkelgelb nach braun wechselt. Die EPR-Spektren des untersuchten Tri-o-anisyl-phosphins (V) und Tri-o-tolyl-phosphins (VI) bestehen aus einer Linie. Aus der langsam zunehmenden Radikalkonzentration geht eine langsamere Reaktion mit Chloranil hervor, was sich durch die Abschirmung des Phosphors seitens der orthoständigen Reste erklären lässt.

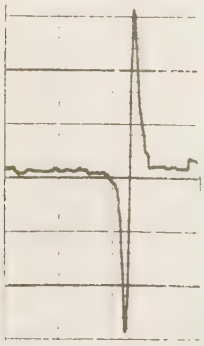


Abb.2

EPR-Spektrum des Tri-o-tolyl-phosphin-Chloranil-Komplexes

b) Fluoranil

Bei Einwirkung einer benzolischen Lösung von Fluoranil auf dieselben, eben beschriebenen Phosphine bietet sich ein völlig anderes Bild. Die zuerst entstehenden Farben sind grün oder braun und vertiefen sich zu schwarz. Die Linien des EPR-Spektrums sind zahlreicher als bei Verwendung von Chloranil. So treten mit Triphenylphosphin neun, mit Tri-p-anisyl-phosphin und Tri-(p-N,N-dimethylanilino)-phosphin acht Linien auf. Orthosubstituierte Phosphine reduzieren die Zahl der Peaks auch in den Komplexen, in denen Fluoranil als Acceptor eingesetzt ist.

c) p-Benzochinon

Mit unsubstituiertem p-Benzochinon wird im Falle des Triphenylphosphins ein 10-Linien-Spektrum schöner Symmetrie erhalten.

d) Tetra-cyano-äthylen

Das bekannte Oxydationsvermögen und die Fähigkeit, stabile Komplexe zu bilden, liessen von Tetracyanoäthylen erwarten, dass es mit den Phosphinen ebenfalls paramagnetische Komplexe bildet. Die Versuche bestätigten das, doch ist das 10 Linien enthaltende Spektrum nicht zu interpretieren.

e) Zusammenfassung

Aus den angeführten Ergebnissen geht hervor, dass die Reaktion von Phosphinen mit p-Benzochinonen und Tetra-cyano-äthylen in das Gebiet der paramagnetischen Charge-transfer-Komplexe gehört. Eine grössere Basizität des Phosphins, wie sie bei den aliphatischen Vertretern z.B. Triäthylphosphin vorliegt, aber auch in den parasständig substituierten aromatischen Phosphinen z.B. II und III durch mesomere Effekte zustande kommt, bringt allgemein eine schnellere Reaktion mit dem Acceptormolekül mit sich. Sterische Hinderung orthoständiger Gruppen bietet eine plausible Erklärung für die Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Nimmt man aber an, dass dem Phosphin ein Elektron in der Weise durch das Oxydationsmittel entzogen wird, wie Ramirez es formuliert (Gl.1), so dürften sich Orthosubstituenten der am Phosphor haftenden Aromaten überhaupt nicht bemerkbar machen. Denn im Zweilinienspektrum des Triphenylphosphin-Chloranil-Komplexes bewirken die ortho-Protonen keine Aufspaltung, d.h. das am Phosphor sich aufhaltende Elektron spielt in keinen der benachbarten Aromaten hinein wie z.B.

Würde sich andererseits die o-CH_3-Gruppe z.B. in VI an einer Wechselwirkung mit dem Elektron beteiligen, so müsste nach den Erfahrungen bei den Aroxylen daraus eine weitere Aufspaltung resultieren. Was aber gemessen wird, ist eine Linie.

Vollends unhaltbar wird die Postulierung eines intermediären Phosphinium-Radikals (Gl.1) angesichts der Phosphinkomplexe mit Fluoranil bzw. p-Benzochinon als Elektronenacceptoren, deren EPR-Spektren 8 und 9 bzw. 10 Linien umfassen. Die erhöhte Linienzahl müsste durch Wechselwirkung des Einzelelektrons am Phosphor mit den Fluor bzw. Wasserstoff tragenden Kernen der Acceptormoleküle gedeutet werden. So zeigt z.B. Hausser[10], wie bei tieferen Temperaturen das odd-Elektron des N-Diphenyl-N'-pikrylhydrazyls auf N,N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin übertragen wird. Im EPR-Spektrum erscheinen dann die bekannten Linien des Wurster'schen Radikalions. Auch das gemischte Spektrum beider Stickstoffradikale ist zu beobachten, d.h. es kann mit der Elektronenresonanz die Anwesenheit zweier eindeutiger Radikale bewiesen werden. Im Gegensatz dazu sind die bereits bekannten Spektren des Tetra-fluor-semichinon-Radikals[11] und des p-Benzosemichinon-Radikals[12] in keinen Zusammenhang mit den hier bei den Phosphinkomplexen gefundenen zu bringen.

Die durchgeführten Versuche sprechen also nicht für ein Phosphinium-Radikal nach Ramirez (Gl.1). Sie deuten vielmehr auf paramagnetische Charge-transfer-Komplexe etwa im Sinne

von Kainer[13], der bei der Umsetzung von Chlor-, Brom- und Jodanil mit Tetramethyl-p-phenylendiamin und p-Phenylendiamin keine Stickstoffradikale, sondern paramagnetische Molekülverbindungen erhält. die er auch als „Biradikal-Molekül-Komplexe" bezeichnet[14]. Andere Autoren bestätigen die Messungen[15] und schliessen sich derselben Theorie an. Aus der Theorie der Charge-transfer-Verbindungen, die im Rahmen dieser Arbeit nicht behandelt werden kann[16], geht die prinzipielle Wichtigkeit der Redoxpotentiale und der räumlichen, gegenseitigen Anordnung der Partnermoleküle hervor. Beide sind bei jedem der hier betrachteten Komplexe variiert, woraus sich die Verschiedenartigkeit der gemessenen EPR-Spektren erklären lässt.

B. Phosphyl und N-Pikryl-P,P-diphenyl-amino-phosphin

1. Phosphyle nach Hein

Über den Radikalcharakter des von ihm veröffentlichten Phosphyls[8] hat Hein keine näheren Angaben gemacht. In den aus Trixenylphosphinoxyd und Triphenylphosphinoxyd mit metallischem Kalium in Tetrahydrofuran nach folgender Gleichung

$$R_3P{=}\underline{\overline{O}} \;+\; K \longrightarrow R_3\overset{\bullet}{P}\text{-}\underline{\overline{O}}^{(-)}\;K^{(+)} \qquad \text{(Gl.2)}$$

erhaltenen blauen bzw. orangefarbenen Lösungen stellt er lediglich Paramagnetismus fest, gibt aber nicht an, ob dieser mit der Magnetwaage nach Gouy oder mittels der elektronen-paramagnetischen Resonanzmethode gemessen wurde. Die paramagnetischen Verbindungen selbst sind nicht zu isolieren und zu analysieren, sondern nur Folgeprodukte, die mehrere Alkaliatome enthalten.

a) Bei der Nacharbeitung des Hein'schen Versuchs am Beispiel von Triphenylphosphinoxyd wird das abgebildete EPR-Spektrum erhalten:

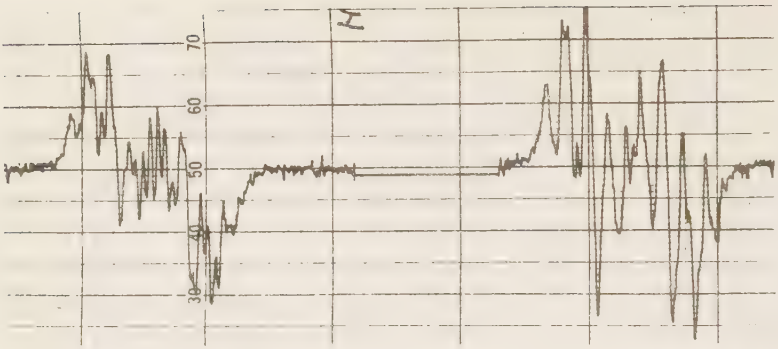


Abb.3. EPR-Spektrum der Reaktion $(C_6H_5)_3P=O + K$

Es zeigt nicht die Symmetrie eines definierten Radikals. Ausserdem ändert sich die Linienzahl, je nachdem, ob bei beginnender Orangefärbung oder bei einer durch längeres Schütteln der Triphenylphosphinoxydlösung mit Kalium erzeugten Farbvertiefung gemessen wird. Dieser Effekt besagt, dass es sich nicht um ein einziges Radikal handeln kann, sondern dass vielmehr während des Reaktionsablaufes mehrere Radikale auftreten, zumal eine Spaltung der Triphenylphosphinoxyd-Molekel beschrieben ist.

Damit stehen auch Resultate von Horner[17] in Einklang, der die Hein'schen Untersuchungen aufgreift. Er beweist die Abspaltung eines Phenylrestes aus Triphenylphosphinoxyd mittels Natrium:

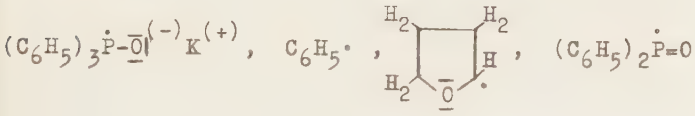
$$(C_6H_5)_3P=O + 2\ Na \longrightarrow (C_6H_5)_2PONa + C_6H_5Na \quad (Gl.3)$$

Im Falle von Toluol als Lösungsmittel (Horner) wird dieses von Phenylnatrium angegriffen, und das entstandene Benzylnatrium setzt sich seinerseits mit Triphenylphosphinoxyd um. Als Endprodukt kann $(C_6H_5)_2\overset{O}{P}-CH_2-C_6H_5$ isoliert werden.

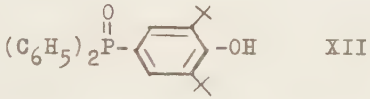
Da sich Tetrahydrofuran anderen metallorganischen Verbindungen gegenüber nicht immer indifferent verhält, muss auch bei dem von mir nachgearbeiteten Versuch von Hein (Gl.2) mit einer Reaktion zwischen Phenylnatrium und Tetrahydrofuran gerechnet werden. Selbst bei stöchiometrischer Zugabe von nur einem Alkaliatom ist nicht zu erwarten, dass ausschliesslich

das Phosphyl-Radikal gebildet wird, ohne von einer Spaltungsreaktion nach Gleichung (3) begleitet zu sein.

Im beschriebenen EPR-Spektrum sind also mindestens drei, eventuell vier verschiedene Radikale möglich, die eine exakte Deutung vereiteln:



b) Um eventuell mit dem später zu beschreibenden Dehydrierungsprodukt des Diphenyl-(4-hydroxy-3,5-di-tert.-butyl-phenyl)-phosphinoxyds

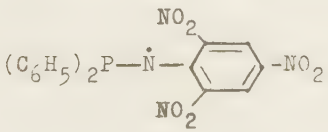


XII

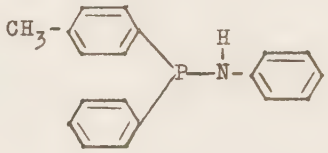
vergleichen zu können, wird XII der Umsetzung mit Kalium unter gleichen Bedingungen unterworfen. Es bildet sich sofort ein Niederschlag des Phenolats. Nur sehr langsam entsteht eine Gelbfärbung, die über orange und dunkelbraun nach schwarz umschlägt. Dabei ist nur ein schwaches EPR-Signal mit einer nicht differenzierten breiten Linie zu beobachten, die sich nicht interpretieren lässt.

2. N-Pikryl-P,P-diphenyl-amino-phosphin

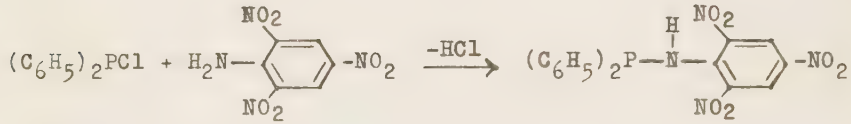
Eine ganz andere Möglichkeit, zu einer Aussage über den eventuellen Radikalzustand des Phosphors zu kommen, könnte darin bestehen, dass im Goldschmidt'schen Diphenyl-pikryl-hydrazyl ein Stickstoffatom durch das Phosphoratom ersetzt wird:



Im Jahre 1901 erhielt Michaelis[18] durch Kondensation von (p-Tolyl)-phenyl-phosphinchlorid mit zwei Molen Anilin das entsprechende Aminophosphin neben Anilinhydrochlorid:



Eine analoge Knüpfung der P-N-Bindung aus Diphenyl-chlorphosphin und 2,4,6-Trinitro-anilin (Pikramid) gelingt jedoch nicht:

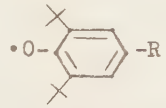


Weder beim längeren Erhitzen des Phosphinchlorids mit Pikramid im Verhältnis 1:2, noch bei Zugabe von N,N-Dimethylanilin als HCl-Abfänger entsteht das gesuchte Aminophosphin. Pikramid, das sich schon auf Grund seiner viel geringeren Löslichkeit schwerer als Anilin handhaben lässt, besitzt offenbar infolge der drei Nitrogruppen eine so schwach basische Aminogruppe, dass keine P-N-Verknüpfung erfolgt. Weitere Versuche in dieser Richtung wurden nicht mehr unternommen, da von mir ein anderer, erfolgversprechender Weg aufgefunden wurde.

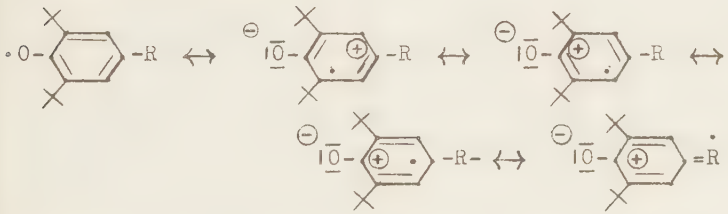
C. Darstellung des Diphenyl-(4-hydroxy-3,5-di-tert.-butyl-phenyl)-phosphins und seiner Derivate

Da die in Abschnitt B aufgezeigten Versuche, über das Hein'sche Phosphyl und das Phosphoranalogon des Goldschmidtschen Hydrazyls die Existenzmöglichkeit eines Phosphorradikals zu erkunden, nicht zum Ziel geführt haben, wird dasselbe Problem nochmals von anderer Seite angegangen.

Aus den Arbeiten von E.Müller und Mitarb. über Aroxyle ist bekannt, dass viele Atomgruppen, die in 4-Stellung von 2,6-tert.-butylierten Phenoxylen stehen, eine Linienaufspaltung der EPR-Spektren verursachen.



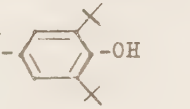
So sind z.B. die Protonen der Parasubstituenten R = CH_3 [19], R = $CH(CH_3)_2$ [19], R = C_6H_5 [20], R = $S\text{-}CH(CH_3)_2$ [22], R = $Se\text{-}CH(CH_3)_2$ [23] oder der Stickstoff für R = CN [21] oder Selen in R = Se-R' [23] in den Resonanzspektren „zu sehen". Dies kann nur so zustande kommen, dass das Einzelelektron nicht nur am Sauerstoff und den ortho- und meta-Stellungen des aromatischen Kerns, sondern auch in para-Stellung bzw. darüber hinaus am para-Substituenten Aufenthaltswahrscheinlichkeit besitzt. Solche Effekte werden durch mesomere Grenzformeln wiedergegeben. Z.B.:



Gelänge es also, einen organischen Phosphorrest in Parastellung des 2,6-Di-tert.-butyl-phenols einzuführen, d.h. für R = PR_2' zu setzen, so könnte unter Umständen dadurch erkannt werden, ob der Phosphor überhaupt in der Lage ist, sich an einer Wechselwirkung mit dem durch Dehydrierung des phenolischen Restes erzeugten Einzelelektron zu beteiligen. Auf Grund des Kernspins des Phosphors $I_{^{31}P} = 1/2$ ist in einem solchen Falle eine Verdoppelung der Linien zu erwarten.

1. Verschiedene Versuche zur Darstellung von Diphenyl-(4-hydroxy-3,5-di-tert.-butyl-phenyl)phosphin

In diesem Abschnitt werden Syntheseversuche beschrieben, die die Einführung eines Diphenyl-phosphinyl-Restes in 4-Stellung am 2,6-Di-tert.-butyl-phenol zum Ziel haben:



VIII

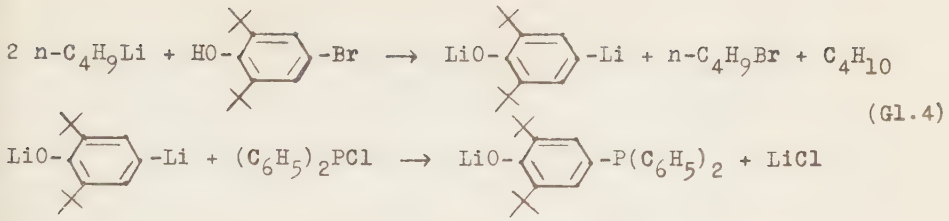
a) Über die Grignard-Synthese

Eine zur Darstellung tertiärer, aromatischer Phosphine allgemein verwendete Methode ist die Grignard-Synthese[24]. Sie müsste in diesem Falle über Diphenyl-chlor-phosphin nach folgender Gleichung verlaufen:

Es gelingt aber nicht, das dazu benötigte Aryl-magnesium-bromid herzustellen. Daran ist offenbar die freie Hydroxylgruppe schuld, die sich infolge sterischer Hinderung nicht durch Verätherung oder Veresterung schützen lässt. Ein Literaturbeispiel für die direkte Grignardierung irgend eines Halogenids, das gleichzeitig eine freie OH-Gruppe trägt, ist nicht bekannt.

b) Über lithiumorganische Verbindungen

Tertiäre Phosphine, die über Grignard-Verbindungen nur mit schlechten Ausbeuten oder gar nicht zugänglich sind, können über lithiumorganische Verbindungen dargestellt werden. Da eine Metallierung des 4-Brom-2,6-di-tert.-butyl-phenols aus metallischem Lithium nach Art der Phenyllithium-Gewinnung unwahrscheinlich ist, wird die sogenannte Ummetallierung gewählt[25]:

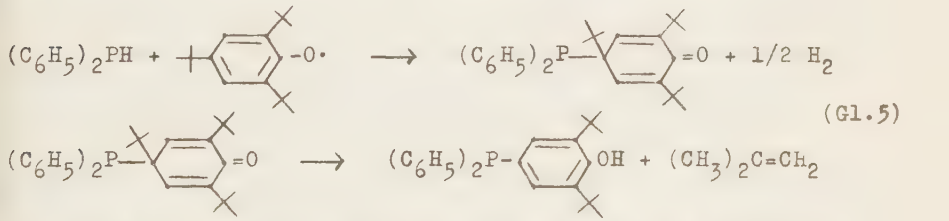


(Gl.4)

Bei Zugabe der Butyllithium-Lösung zu 4-Brom-2,6-di-tert.-butyl-phenol fällt sofort das Lithiumphenolat aus. Obwohl dieses bei Tetrahydrofuran-Zugabe teilweise in Lösung geht, kann aber mit Diphenyl-chlor-phosphin kein Phosphorderivat gewonnen werden, das den phenolischen Rest trägt.

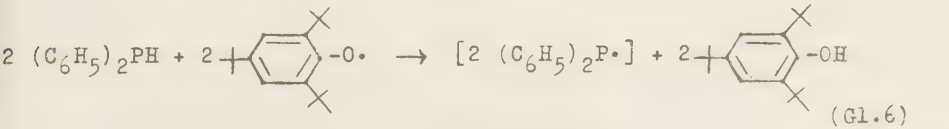
c) Über 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl

Ein weiterer denkbarer Weg besteht darin, über Diphenylphosphin und 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl (blaues Aroxyl) zu einem chinoliden Produkt zu kommen, aus dem sich Isobutylen thermisch abspalten lässt[26].



(Gl.5)

Die blaue Radikallösung entfärbt sich sofort beim Zutropfen zur vorgelegten Diphenylphosphinlösung. Durch Aufarbeiten an der Luft lässt sich 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenol praktisch quantitativ isolieren. Daneben entsteht laut Schmelzpunkt und Verbrennungsanalyse das aus der Literatur bekannte Tetraphenyl-diphosphin-dioxyd. Anstelle der erwarteten Reaktion spielt sich also folgende ab:

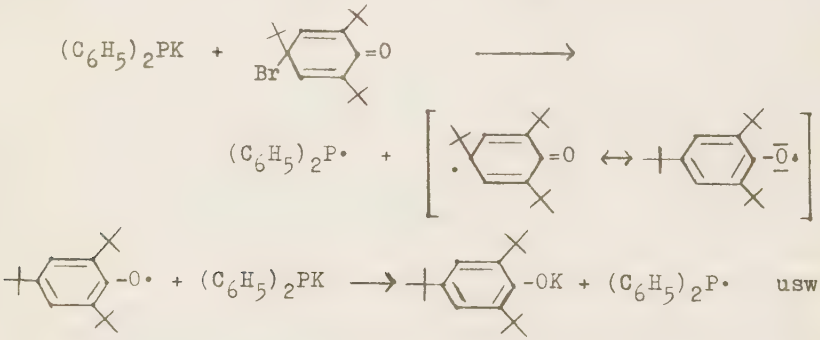


(Gl.6)

Die Tendenz des intermediär sicher entstehenden Phosphyls zur Chinolätherbildung mit dem blauen Aroxyl ist demnach wesentlich geringer als die Dimerisierung zweier Phosphyle zu Diphosphin. Aus dem Diphosphin bildet sich durch Luftoxydation das Dioxyd.

d) Über 4-Brom-2,4,6-tri-tert.-butyl-cyclohexadien(2,5)-on(1)

Wird zu einer vorgelegten, überschüssigen Diphenyl-phosphin-kalium-Lösung unter Rühren eine Lösung von 4-Brom-2,4,6-tri-tert.-butyl-cyclohexadien(2,5)-on(1) getropft, so ist an der Eintropfstelle deutlich eine blaue Farbe zu beobachten, die aber sofort wieder verschwindet. Nach Hydrolyse mit Wasser lassen sich dieselben Verbindungen wie bei 1c isolieren, nämlich 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenol und Tetra-phenyl-diphosphin-dioxyd, die aber hier auf etwas andere Weise entstehen müssen. Folgende Formulierung ist wohl anzunehmen:

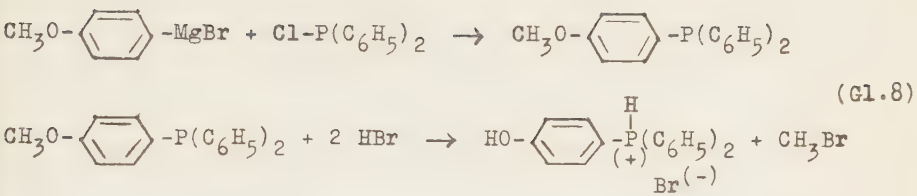


(Gl.7

Die beiden Diphenyl-phosphin-Radikale treten sofort zum Diphosphin zusammen, das wieder an der Luft oxydiert wird. Das Kaliumphenolat geht durch die Hydrolyse ins Phenol über.

e) Durch Isobutylierung nach Stroh

Noch ein anderer Weg ist denkbar, um zu dem gewünschten Phosphin VIII zu gelangen: Durch Grignard-Synthese aus p-Anisyl-magnesiumbromid und Diphenyl-chlor-phosphin entsteht in guter Ausbeute Diphenyl-p-anisyl-phosphin, dessen Methoxygruppe mittels HBr gespalten wird:

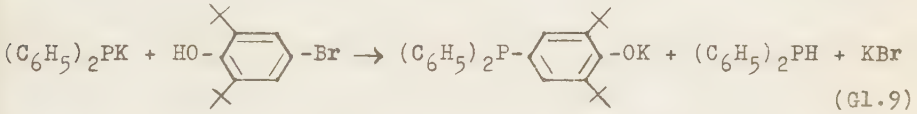


(Gl.8)

Die dann erforderliche Einführung der beiden zur phenolischen OH-Gruppe orthoständigen tert.-butyl-Gruppen mit Isobutylen und Aluminiumgries als Katalysator im Autoklaven nach Stroh[27] gelingt jedoch nicht. Das Isobutylen polymerisiert bei Zugabe spontan. Im übrigen weicht das Hydroxyphenyl-phosphoniumsalz wohl zu sehr von den einfachen Phenolen ab (der Schmelzpunkt liegt ca. 150° höher), die Stroh bei seiner katalysierten Butylierung einsetzt.

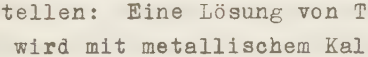
f) Über Diphenyl-phosphin-kalium und 4-Brom-2,6-di-tert.-butyl-phenol

Als weitere Variation der Synthese wird Diphenyl-phosphin-kalium, das schon unter 1d Anwendung gefunden hat, mit 4-Brom-2,6-di-tert.-butyl-phenol umgesetzt:



(Gl.9)

Seit kurzem ist Diphenyl-phosphin-kalium durch ein von K.Issleib[28] aufgefundenes Verfahren verhältnismässig einfach darzustellen: Eine Lösung von Triphenylphosphin in absolutem Dioxan wird mit metallischem Kalium 6 bis 7 Stunden unter Stickstoff am Rückfluss gekocht. Dabei tritt eine Spaltung des Triphenylphosphins in Diphenyl-phosphin-kalium und Phenyl-kalium ein:



(Gl.10)

Die orangefarbene Diphenyl-phosphin-kalium-Lösung wird mit 4-Brom-2,6-di-tert.-butyl-phenol versetzt und bis zum Verschwinden der orangen Farbe unter Rühren am Rückfluss unter

Stickstoff gekocht. Nach Hydrolyse mit Wasser und Umkristallisieren aus Äthanol werden feine, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 137,5-138,5° erhalten. Molekulargewicht, Verbrennungsanalyse und negative Zerewitinoff-Bestimmung sprechen eindeutig für Tetra-phenyl-äthylen-diphosphin:

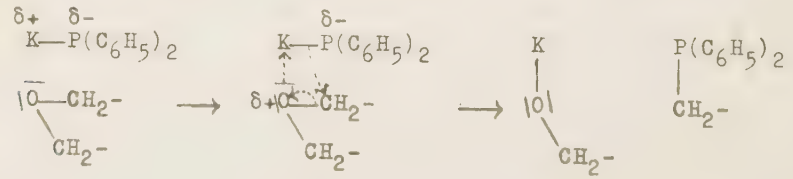
$$(C_6H_5)_2P\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}P(C_6H_5)_2 \qquad \text{IX}$$

Issleib, der IX beschreibt[29], gibt für das aus Cyclohexan umkristallisierte Diphosphin einen Schmelzpunkt von 159-161° an. Zum Vergleich, sowie aus einem in Abschnitt 2 zu besprechenden Grunde wird IX nach Issleib[29] aus Diphenyl-phosphin-kalium und 1,2-Dichloräthan dargestellt:

$$2\ (C_6H_5)_2PK + Cl\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}Cl \longrightarrow (C_6H_5)_2P\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}P(C_6H_5)_2 + 2\ KCl \qquad \text{(Gl.11)}$$

Das aus Äthanol umkristallisierte Produkt bildet ebenfalls feine, farblose Nädelchen vom Schmelzpunkt 137,5-138,5°. Schmelzpunkt sowie Mischschmelzpumkt und IR-Spektrum beider Präparate sind identisch und sichern die angenommene Struktur IX. Durch Umkristallisation aus Cyclohexan ist zu keinem schmelzpunktsreinen Produkt zu kommen. Umkristallisieren des aus Alkohol erhaltenen, bei 137,5-138,5° schmelzenden Diphosphins mit Cyclohexan führt zu keiner Erhöhung des Schmelzpunkts. Es bleibt daher unklar, wie der bei Issleib[29] angegebene Schmelzpunkt zustande kommt.

Die interessantere Frage aber, woher Tetra-phenyl-äthylen-diphosphin in der nach Gl.(9) ausgeführten Reaktion stammt, lässt sich nur durch die Annahme einer Dioxan-Spaltung beantworten. Das sehr reaktive Diphenyl-phosphin-kalium greift während des sechsstündigen Rückflusskochens den cyclischen Äther an seinen beiden Sauerstoffbrücken an und verbindet sich mit dem herausgebrochenen Äthylenrest:



Dabei können die Kalium-Kationen Elektronenpaare der Sauerstoffatome in ihre Plus-Lücke aufnehmen, wodurch die Ringöffnung erleichtert eintritt. An die entstehenden Carbenium-Kationen binden sich die Diphenyl-phosphin-Anionen. Die Spaltung kann genau so radikalisch formuliert werden. Es verwundert, dass Issleib in keiner seiner Veröffentlichungen, bei denen $(C_6H_5)_2PK$ verwendet wird, dieses Äthylen-diphosphin erwähnt, das bei jedem Ansatz gemäss Gl.(9) in Mengen bis zu 3 g isolierbar ist.

2. Aufklärung eines unvermuteten EPR-Signals

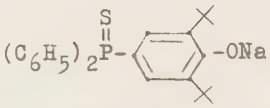
Es soll an dieser Stelle eingeflochten werden, wie ein Irrtum, der im Zusammenhang mit dem durch Dioxan-Spaltung gebildeten Tetra-phenyl-äthylen-diphosphin stand, geklärt und damit doch die angestrebte Synthese durchgeführt werden konnte. Als nämlich eine Probe des mehrfach aus Äthanol umkristallisierten, analysenreinen Diphosphins IX in Benzol gelöst und mit Bleidioxyd geschüttelt wurde, erzeugte sie ein EPR-Signal. Auch bei Oxydation mit alkalischer Kalium-hexa-cyanoferrat(III)-Lösung wurde dieses erhalten. Es war zunächst nicht klar, durch welche Oxydationsreaktion aus IX ein Radikal entstehen sollte. Auch hier musste die Synthese des Diphosphins nach Gl.(11) Auskunft geben. In der Tat brachte das aus Diphenyl-phosphin-kalium und 1,2-Dichloräthan hergestellte IX kein EPR-Signal mehr. Da nun zu vermuten war, dass das gesuchte Phosphin VIII oder dessen Oxyd doch in ganz geringen Mengen dem isolierten Diphosphin IX anhaftete, wurde die Synthese variiert.

3. Darstellung des Diphenyl-(4-hydroxy—3,5-di-tert.-butyl-phenyl)-phosphinsulfids (X)

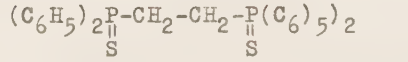
Nach der folgenden Methode entsteht zwar das gewünschte Diphenyl-(4-hydroxy-3,5-di-tert.-butyl-phenyl)-phosphin, es lässt sich jedoch infolge seiner leichten Oxydierbarkeit und auf Grund der entstehenden Nebenprodukte nicht isolieren. Als Phosphinsulfid dagegen kann es abgetrennt werden.

Zu einer konzentrierten Lösung von Diphenyl-phosphin-kalium in Dioxan wird getrocknetes 4-Brom-2,6-di-tert.-butyl-phenol

in Substanz gegeben. Das Gemisch wird bei Zimmertemperatur bis zur Entfärbung gerührt. Der nach der Aufarbeitung hinterbleibende Rückstand wird mit elementarem Schwefel versetzt, wodurch alle vorhandenen Phosphine in ihre Sulfide übergehen. Durch Lösen in Methanol und Schütteln mit konzentrierter Natronlauge wird Diphenyl-(4-hydroxy-3,5-di-tert.-butyl-phenyl)-phosphinsulfid (X) als Natriumsalz in der Lauge löslich,

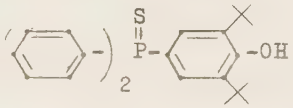


während Tetra-phenyl-äthylen-diphosphin-disulfid



IXa

ausgefällt wird. Auch als Lithiumsalz ist X abzutrennen, da es in absolut ätherischer Lösung beim Behandeln mit n-Butyllithium ausfällt, während IXa gelöst bleibt. Das Phosphinsulfid X kann leicht durch Hydrolyse ausgefällt, mit Benzol extrahiert und aus absolutem Äthanol umkristallisiert werden. X ist eine an der Luft beständige, in schönen hexagonalen Täfelchen kristallisierende Verbindung vom Schmelzpunkt 176,5-177,5°:



X

Das IR-Spektrum (S. 85) enthält die für sterisch gehinderte Phenole charakteristische, scharfe OH-Bande bei 2,75 µ (3640 cm^{-1}). Die P-Phenyl-Schwingung bei 7 µ (1430 cm^{-1}) ist deutlich ausgeprägt. Die P-S-Schwingung, die von Peters[30] bei 640 cm^{-1} und von Thomas[31] zwischen 568 und 675 cm^{-1} angegeben wird, ist bei 15,63 µ (638 cm^{-1}) deutlich ausgebildet. X ist in Benzol und in Tetrachlorkohlenstoff leicht löslich.

4. Darstellung des Rohprodukts von Diphenyl-(4-hydroxy-3,5-di-tert.-butyl-phenyl)-phosphin (VIII)

Da seit kurzem Diphenyl-chlor-phosphin in grösseren Mengen aus dem Handel zu beziehen ist, kann zunächst die Synthese von Diphenyl-phosphin-kalium wesentlich verbessert werden.

Das in absolutem Dioxan gelöste Diphenyl-chlor-phosphin wird mit metallischem Kalium bei 70° langsam gerührt. In dunkelgelben Schlieren, die rasch wieder verschwinden, entsteht auf der Kaliumoberfläche Diphenyl-phosphin-kalium. Die Reaktion ist sehr exotherm, so dass die Temperatur sorgfältig beobachtet werden muss. Nach Kuchen[32] reagieren aromatische Jodide besser als aromatische Bromide bei der Umsetzung mit Alkaliphosphinen. Es wird deshalb 4-Jod-2,6-di-tert.-butyl-phenol anstelle des Bromphenols in Substanz zur gerührten Lösung gegeben. Nach der üblichen Hydrolyse und Aufarbeitung wird gebildetes Diphenylphosphin im Hochvakuum abdestilliert. Der Destillationsrückstand, der zu einer harten, durchsichtigen Masse erstarrt, enthält zu ca. 70 % das gewünschte Phosphin VIII. Die noch zu beschreibenden Derivate werden daraus hergestellt, weshalb der Rückstand kurz als „Rohphosphin" bezeichnet werden soll. Diese Darstellungsweise lässt kein Tetra-phenyl-äthylen-diphosphin mehr entstehen, sie schaltet also ein sehr lästiges Nebenprodukt aus. Erhöht sich die Reaktionstemperatur infolge zu schneller Umsetzung auf 100°, so tritt die Dioxan-Spaltung und damit die Diphosphinbildung wieder auf. Durchschnittlich werden 12-16 % des eingesetzten Jodphenols wieder gefunden, daneben lassen sich 50 % mehr Diphenylphosphin als erwartet abdestillieren.

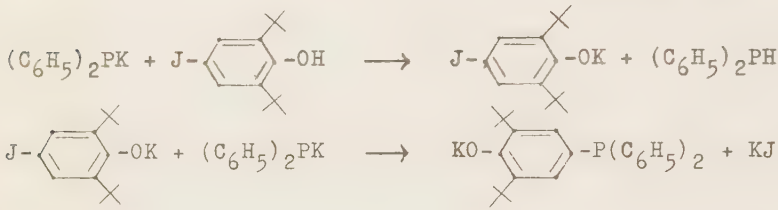
5. Mechanismus der Reaktion

Für die Reaktion zwischen Diphenyl-chlor-phosphin und Kalium nimmt Kuchen[32] folgenden Mechanismus an, der vor kurzem von Niebergall[33] bestätigt wurde:

$$2\ (C_6H_5)_2PCl + 2\ K \longrightarrow (C_6H_5)_2P\text{-}P(C_6H_5)_2 + 2\ KCl \qquad \text{(Gl.12)}$$

$$(C_6H_5)_2P\text{-}P(C_6H_5)_2 + 2\ K \longrightarrow 2\ (C_6H_5)_2PK$$

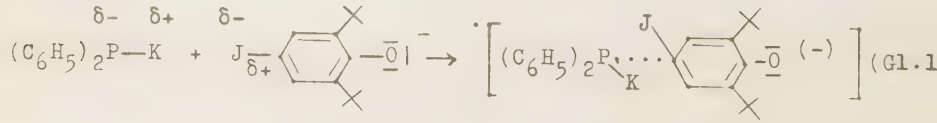
Es ist gut zu beobachten, wie die Lösung zunächst farblos bleibt, obwohl Kalium verbraucht und ein KCl-Niederschlag gebildet wird. Erst wenn kein Chlorphosphin mehr zur Verfügung steht, setzt die Spaltung der P-P-Bindung ein, und die Lösung färbt sich sehr rasch dunkelorange. Ein Mol Diphenyl-phosphin-kalium dient lediglich zur Phenolatbildung nach Gl.(13), d.h. es müssen insgesamt zwei Mol Diphenyl-phosphin-kalium auf ein Mol 4-Jod-2,6-di-tert.-butyl-phenol berechnet werden.



(Gl.13)

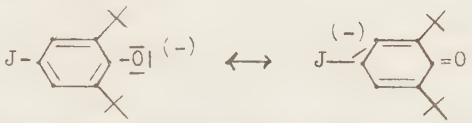
Der zweite Reaktionsschritt (Gl.13) ist ausserordentlich erschwert. So lassen sich bei jedem Ansatz 12-16 % des eingesetzten p-Jodphenols wiedergewinnen, was angesichts der Reaktionsfähigkeit des Diphenyl-phosphin-kaliums erstaunlich ist. Jodphenol geht als letzte Fraktion bei der Hochvakuumdestillation zwischen 100 und 120° über und wird ausserdem durch Peressigsäure-Zugabe im „Rohphosphin" als rotes Diphenochinon nachgewiesen[38]:

Sicher trägt die geringere Löslichkeit des Jodphenolats zur erschwerten Reaktion bei. Ausserdem dürfte Diphenyl-phosphin-kalium, in dem das Alkaliatom kovalent an den Phosphor gebunden ist, nur sehr schwach dissoziiert vorliegen, d.h. es hat eine geringe Tendenz, sein Diphenyl-phosphin-Kryptoanion in die positive Lücke an der para-Stellung des Jodphenolats einzulagern:



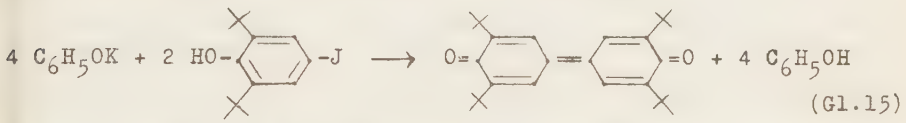
(Gl.1

Im 4-Jod-2,6-di-tert.-butyl-phenolat andererseits zeigt die vorhandene Mesomeriefähigkeit,



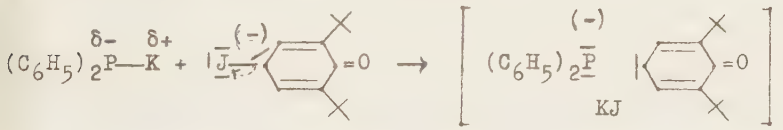
dass die 4-Stellung höchstens ganz geringen positiven Charakter besitzt, wodurch ebenfalls der Eintritt des Diphenylphosphin-Anions erschwert wird.

Vergleicht man diese Reaktion mit einer in Dioxan unter ähnlichen Bedingungen durchgeführten Umsetzung zwischen Kaliumphenolat und 4-Jod-2,6-di-tert.-butyl-phenol,



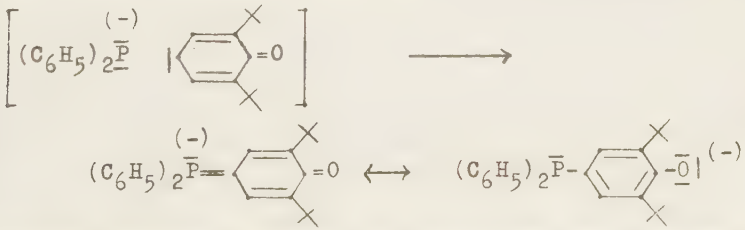
(Gl.15)

in der zu über 80 % Tetra-tert.-butyl-diphenochinon entsteht, ohne dass 4-Phenoxy-2,6-di-tert.-butyl-phenol isoliert werden kann, so ist auch folgender Mechanismus denkbar: Durch Angriff des Diphenyl-phosphin-kaliums entsteht im Übergangszustand unter Jodid-Eliminierung ein Carben,



(Gl.16)

das sich mit dem entstehenden Diphenyl-phosphin-Anion zum gesuchten Phosphinphenolat vereinigt:



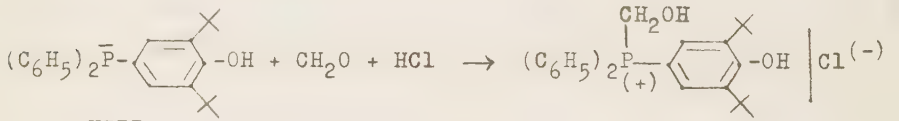
(Gl.17)

Reaktionen zwischen Carbenen und Phosphinen sowie Aminen sind beschrieben[34]. Bei der Reaktion mit Kaliumphenolat Gl.(15) dimerisieren sich die Carbene, ehe sie mit dem Phenolatanion zum Diphenyläther reagieren können.

Da bei der Aufarbeitung der Reaktion Gl.(13) 50 % mehr Diphenylphosphin als erwartet gefunden werden, muss man annehmen, dass ein Teil des eingesetzten Diphenyl-phosphin-kaliums in anderer, noch unbekannter Weise gebunden wird. Dieser steht dann nicht mehr für die Umsetzung mit 4-Jod-2,6-di-tert.-butyl-phenol zur Verfügung, woraus die Rückgewinnung des letzteren ihre Erklärung findet.

6. Darstellung von Diphenyl-(hydroxymethyl)-(4-hydroxy-3,5-di-tert.-butyl-phenyl)-phosphonium-chlorid (XI)

Das durch Abdestillieren der flüchtigen Phosphine nach Abschn.4 erhaltene „Rohphosphin" wird mit einem Gemisch aus Formaldehyd, Salzsäure und Wasser versetzt und unter Stickstoff bei 30-40° ca. 2 Stunden geschüttelt. Der ausgefallene Niederschlag von XI wird mit Benzol vom anhaftenden 4-Jod-2,6-di-tert.-butyl-phenol befreit.



VIII XI (Gl.18)

Zweifache Umkristallisation aus Äthanol/Äther bringt ein reines Produkt XI vom Zersetzungspunkt 215-217°. XI ist unlöslich in Benzol, Cyclohexan, Petroläther, Äther und Aceton, löslich in Äthanol und Methanol. Das IR-Spektrum zeigt die sterisch behinderte OH-Gruppe bei 2,7 µ.

Durch Schütteln mit wässriger Natronlauge kann das Phosphin VIII in Umkehrung der Gl.(18) zurückgewonnen und, wie noch gezeigt wird, leicht in seine Derivate überführt werden. Das Phosphoniumsalz XI dient gleichsam als „Phosphinkonserve"[57]

7. Darstellung von Diphenyl-(4-hydroxy-3,5-di-tert.-butyl-phenyl)-phosphin (VIII)

Das Diphenyl-(4-hydroxy-3,5-di-tert.-butyl-phenyl)-phosphin selbst ist aus dem nach Abschn.4 dargestellten „Rohphosphin" wegen der darin noch vorhandenen Verunreinigungen nicht zu gewinnen. An der Luft kristallisierte oder aus Cyclohexan oder Methanol umkristallisierte Proben des „Rohphosphins" bestanden ausschliesslich aus Phosphinoxyd.

Die Isolierung des reinen Phosphins VIII aus der „Phosphinkonserve" muss jedoch möglich sein. Sie wurde bisher aber nicht verwirklicht, weil alle Derivate, und, wie noch beschrieben wird, auch das EPR-Spektrum aus der mittels Natronlauge und „Phosphinkonserve" frisch bereiteten Lösung von VIII mühelos erhalten werden, so dass auf die sehr zeitraubende Isolierung von VIII wegen der begrenzten Zeitdauer der Arbeit verzichtet werden musste. Dies konnte umso eher geschehen, als wie gesagt alle anderen Derivate und EPR-Spektrum aus XI zugänglich sind. Das Phosphoniumsalz XI lässt sich gut an der Luft aufbewahren.

8. Diphenyl-(4-hydroxy-3,5-di-tert.-butyl-phenyl)-phosphinoxyd (XII)

a) Darstellung

Wird eine Lösung des nach Abschn.4 dargestellten „Rohphosphins" in Eisessig bis zu einem geringen Überschuss mit Peressigsäure versetzt, so ist gegen Ende der Reaktion eine starke Rotfärbung zu beobachten. Sie rührt von 3,5,3',5'-Tetra-tert.-butyl-diphenochinon her, einem Oxydationsprodukt von 4-Jod-2,6-di-tert.-butyl-phenol. Das nach Abziehen des Eisessigs zurückbleibende Kristallisat wird mit Benzol vom Diphenochinon befreit. Zweimalige Umkristallisation aus wasserhaltigem Methanol liefert das reine Phosphinoxyd XII. Ebenso kann von der Phosphinlösung ausgegangen werden, die nach Abschn.6 aus XI und Natronlauge herzustellen ist. Oxydationsmittel ist wiederum Peressigsäure.

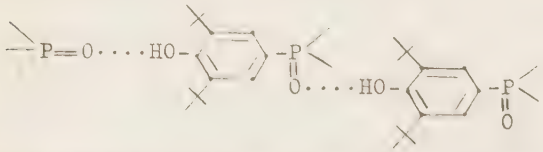
b) Eigenschaften

Bei langsamer Kristallisation kann Diphenyl-(4-hydroxy-3,5-di-tert.-butyl-phenyl)-phosphinoxyd aus wasserhaltigem Methanol in regelmässigen, glasig-durchsichtigen Rhomboedern von einigen Millimetern Kantenlänge gezüchtet werden (Schmp. 206-207°).

Abb. 4

Kristall von XII
(5-fache Vergrösserung)

Das IR-Spektrum (S. 85) ähnelt dem des entsprechenden Phosphinsulfids. Die P=O-Schwingung bei 8,5 μ ist deutlich, die OH-Bande ist wesentlich breiter als beim Sulfid. Dies muss auf eine H-Brückenbindung zwischen der OH- und der P=O-Gruppe je zweier Moleküle zurückgeführt werden:



Solche Brückenbindungen sind bereits beschrieben[35]. Ein Vergleich mehrerer, OH-tragender Phosphinoxyde mit den entsprechenden Phosphinsulfiden ergibt, dass zwischen ihnen eine durchschnittliche Schmelzpunktsdifferenz von 30° besteht. Diese, sowie die Schwerlöslichkeit des Phosphinoxyds in Benzol sprechen ebenfalls für eine vorliegende H-Brückenbindung.

9. Diphenyl-äthyl-(4-hydroxy-3,5-di-tert.-butyl-phenyl)-phosphonium-fluoroborat (XIII)

Zur Darstellung wird eine Lösung des nach Abschn.4 erhaltenen „Rohphosphins" in Methylenchlorid mit Triäthyl-oxonium-fluoroborat im Überschuss versetzt. Nach zwei Tagen kristallisiert das gesuchte Phosphoniumsalz XIII, das nach zweimaligem Umlösen aus absolutem Äthanol einen Schmelzpunkt von 201,5-202,5° aufweist. Das IR-Spektrum (S. 86) lässt die scharfe OH-Bande bei 2,75 μ erkennen.

Ein zunächst abgeschiedenes Öl kristallisiert ebenfalls nach längerem Stehen. Durch Umkristallisation aus Äthanol werden lange, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 136-137° erhalten. Laut Verbrennungsanalyse handelt es sich um Diphenyl-diäthyl-phosphonium-fluoroborat:

$$[(C_6H_5)_2P(C_2H_5)_2]^{(+)}\ [BF_4]^{(-)}$$

Das Salz beweist, dass im „Rohphosphin" noch Diphenylphosphin enthalten ist, welches durch Hochvakuumdestillation nicht restlos entfernt werden kann.

D. Darstellung der mesomeren Phosphor-Radikale

Die Oxydation des in Abschnitt C beschriebenen Hydroxyphenylphosphins und seiner Derivate erfolgt im allgemeinen mit alkalischer Kalium-hexa-cyanoferrat(III)-Lösung oder Bleidioxyd, den herkömmlichen Dehydrierungsreagentien der Aroxylchemie. In einigen Fällen müssen diese durch Aroxyle hohen Redoxpotentials ersetzt werden. Da die Phosphoniumsalze in Benzol nahezu unlöslich sind, werden diese in Methylenchlorid oxydiert.

1. Diphenyl-(4-oxo-3,5-di-tert.-butyl-cyclohexadien(2,5)-ylium)-thiophosphyl (XIV)

a) EPR-Untersuchung

Beim Schütteln einer benzolischen Lösung des Diphenyl-(4-hydroxy-3,5-di-tert.-butyl-phenyl)-phosphinsulfids (X) mit alkalischer Kalium-hexa-cyanoferrat(III)-Lösung oder mit Bleidioxyd färbt sich die Benzolschicht tief dunkelblau. Das EPR-Spektrum der blauen Lösung besteht aus sechs Linien, die in zwei Gruppen zu je einem Triplett angeordnet sind. Die drei Linien jedes Tripletts rühren von der Wechselwirkung des odd-Elektrons (Quantenzahlen $m_e = + 1/2, - 1/2$) mit den beiden äquivalenten Metaprotonen vom Gesamtspin I = 1 des 4-Oxo-3,5-di-tert.-butyl-cyclohexadien(2,5)-ylium-Restes her, sind also auf dieselbe Weise wie z.B. die des blauen Aroxyls und anderer Aroxyle zu erklären[36].

Die Verdoppelung dieser drei Linien und der sehr grosse Abstand der Mittellinien der beiden Tripletts lassen sich nur so deuten, dass das Einzelelektron auch mit dem Phosphor ^{31}P vom Kernspin I = 1/2 in Wechselwirkung tritt. Im folgenden Termschema ist die Linienaufspaltung dargestellt:

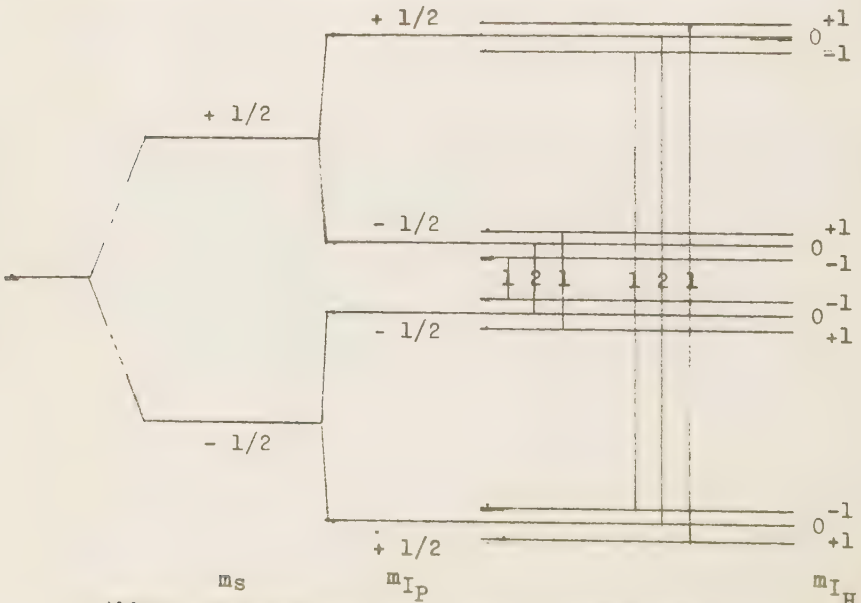


Abb.5. Termschema der H_m und P Aufspaltung

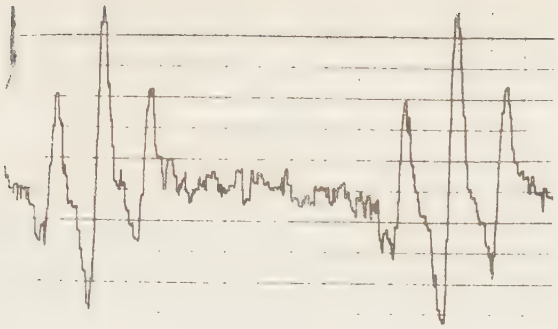
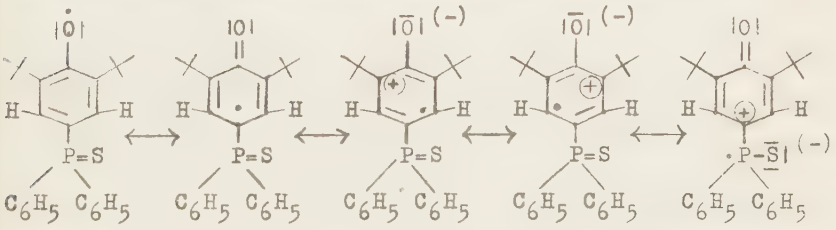


Abb.6. EPR-Spektrum von XIV

Die 6 Linien stehen im relativen Intensitätsverhältnis 1:2:1 : 1:2:1 zueinander, wie aus dem abgebildeten EPR-Spektrum sehr gut zu ersehen ist.

Der Kopplungsparameter a_P = 15,4 Gauss, dem die magnetische Wechselwirkung des Einzelelektrons mit dem Kernmoment des Phosphors zugrunde liegt, ist grösser als die bei den Aroxylen bisher gefundenen. Dies lässt auf eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Radikalelektrons am Phosphor schliessen. Auch die Metaprotonen-Aufspaltung von a_H = 2,0 Gauss spricht nach den heutigen theoretischen Vorstellungen[37] für eine höhere Elektronendichte am Parasubstituenten als am Sauerstoff des Aroxylrestes. Die experimentellen Daten berechtigen somit zur Formulierung folgender mesomerer Grenzstrukturen:



a b c d e

XIV

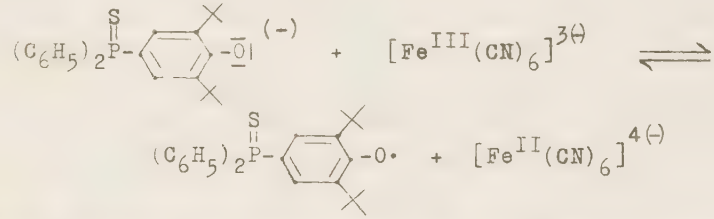
a = Aroxylform, b = Ketomethylform,
c und d = polare Formen, e = Thiophosphylform

Auf Grund der bisherigen Erfahrungen an Aroxylen dürfte insbesondere der 4-Stellung (b) und dem Phosphor (e) ein beson-

deres Gewicht bei der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons zufallen. Eine zusammenfassende Diskussion mit weiteren Folgerungen schliesst sich an die Besprechung der anderen mesomeren Phosphorradikale an.

b) Eigenschaften

Eine 10^{-3} molare Lösung des durch Dehydrierung mit Kalium-hexa-cyanoferrat(III) hergestellten blauen Radikals in Benzol besitzt eine Halbwertszeit von ca. einem Tag. Die Lösung ist an der Luft nicht beständig, sondern verfärbt sich in etwa einer halben Stunde über grün nach gelb. Das IR-Spektrum der Radikallösung in Tetrachlorkohlenstoff zeigt zwar eine schwache chinoide Bande bei 6 µ (1670 cm^{-1}), aber daneben noch deutlich die scharfe OH-Bande bei 2,75 µ (3640 cm^{-1}) des reinen Phosphinsulfids X. Eine 4-normal-alkalische Kalium-hexa-cyanoferrat(III)-Lösung vermag selbst nach dreiviertelstündigem Schütteln höchstens 50 % Radikal zu erzeugen, wie Titrationen des aus Natriumjodid/Eisessig ausgeschiedenen Jods beweisen. Es stellt sich also ein Gleichgewicht ein, in dem Phenol und Radikal zu etwa gleichen Teilen vorhanden sind.



Ähnliche Verhältnisse wurden schon bei der Dehydrierung von 4-Cyan-2,6-di-tert.-butyl-phenol gefunden[21]. Dass die Oxydation auf diese Weise nur bis zur Ausbildung eines Gleichgewichts führt, schien zunächst der Grund dafür zu sein, dass Versuche zur Isolierung des blauen Phosphorradikals in Substanz fehlschlugen+). Beim Konzentrieren der benzolischen, blauen Lösung im Doppelschlenkrohr schlägt die Farbe langsam nach grün um, und verblasst beim Entfernen der letzten Lösungsmittelreste im Hochvakuum. Bei Zugabe von Benzol, Chloro-

+) Herrn Dr. A.Schick möchte ich für die freundliche Hilfe bei den Isolierungsversuchen danken.

form oder Tetrachlorkohlenstoff färbt sich die Lösung leicht braun, die blaue Farbe tritt nicht mehr auf. Es kann sich also nicht um eine echte Dimerenbildung des Radikals handeln.

c) Zerfallsreaktionen des „blauen Phosphorradikals"

Nach Scheitern der Isolierung durch Entfernen des Lösungsmittels schien die Ausfällung des Radikals ein möglicher Weg, das Oxydationsgleichgewicht zu verschieben und damit zu höheren Radikalgehalten zu gelangen. Es wird ein Verfahren modifiziert, das erstmals zur Herstellung des dimeren 4-Cyan-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyls(1) Verwendung fand[21].

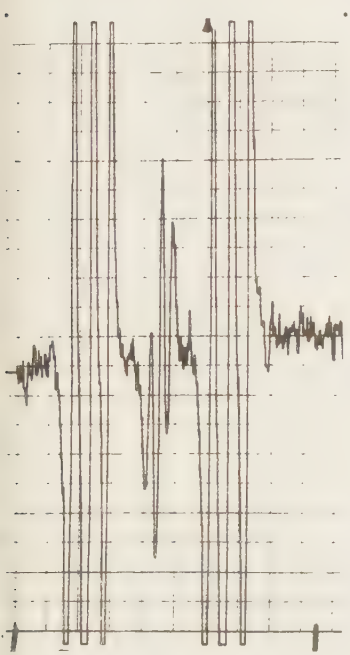


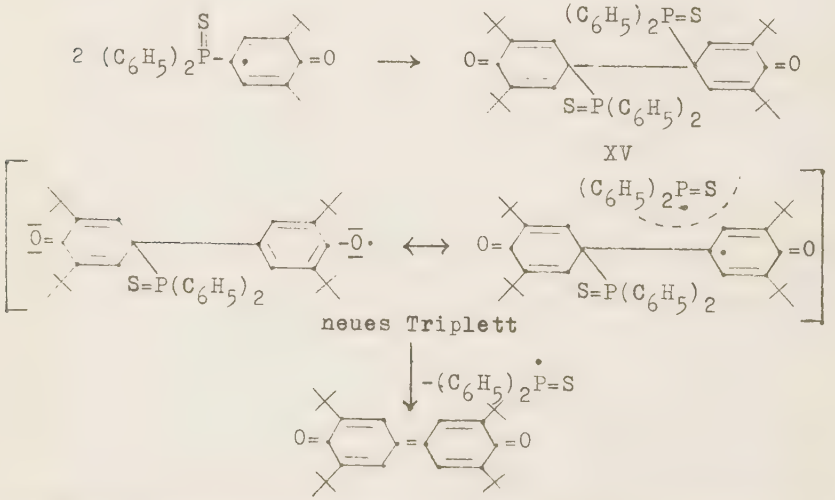
Abb.7. EPR-Spektrum von XIV mit mittlerem Triplett

Dabei wird ein olivgrüner Niederschlag erhalten, der, solange er noch feucht ist, sich mit blauer Farbe in Benzol löst und das bekannte EPR-Spektrum des „blauen Phosphorradikals" XIV ergibt, wobei allerdings gleichzeitig ein drittes Triplett zu sehen ist, auf das anschliessend noch näher eingegangen wird.

In völlig trockenem Zustand ist der Niederschlag ein gelbes Pulver XV, das sich bei 80° zersetzt. Sein IR-Spektrum (S.85) zeigt eine ganz schwache OH-Bande bei 2,75 µ (3640 cm^{-1}), deutlich eine chinolide Bande bei 5,97 µ (1670 cm^{-1}) und 6,08 µ (1645 cm^{-1}). In Benzol, Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff, Methylenchlorid, Chloroform und Äthanol löst es sich mit brauner Farbe. Aus Äthanol kann dabei 3,3',5,5'-Tetra-tert.-butyl-diphenochinon isoliert werden. IR-Spektrum und dünnschicht-chromatographischer RF-Wert sind mit dem auf anderem Wege synthetisierten Diphenochinon identisch.

Bei der EPR-Messung der Verbindung XV in Benzol nach der „Auftaumethode" (S.83) ist ein sehr intensives Triplett von schöner Symmetrie zu beobachten, dessen Metaprotonenaufspaltung 1,2 Gauss beträgt. Es handelt sich um dasselbe Radikal, das oben schon erwähnt und bei weiteren, noch zu besprechenden Phosphorradikalen ebenfalls gefunden wird. Das Spektrum dürfte einem Aroxyl zugehören, das allerdings mit keinem Phosphor in Wechselwirkung steht, der eine Verdoppelung der drei Linien hervorrufen müsste. Abb.7 zeigt in der Mitte zwischen den intensiven Phosphortripletts die Linien des Spaltprodukts.

Bei der Behandlung einer braun gewordenen Lösung des gelben Niederschlags XV in Benzol mit Kalium-hexa-cyanoferrat(II stellt sich eine blaue Farbe ein, die die Braunfärbung überdeckt. Dies beweist in Verbindung mit dem EPR-Spektrum (identisch mit dem in Abb.7), dass in der gelben Verbindung XV auch das Phosphinsulfid X vorhanden sein muss. Tatsächlich lässt sich X aus der Mutterlauge des oben beschriebenen Diphenochinon-Kristallisats isolieren und durch Schmelzpunkt identifizieren. Diese Befunde dürften sich nach folgendem Formelschema erklären lassen:

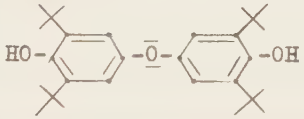


Damit wäre das gefundene neue Triplett ein Zwischenprodukt bei der Diphenochinonbildung, entstanden durch radikalische Abspaltung eines Thiophosphyl-Restes. Analoge C-C-Verknüpfungen und

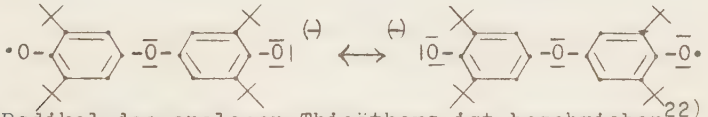
Diphenochinonbildungen sind bei halogenierten Phenolen aufgefunden worden[38].

Die Verbrennungsanalyse von XV liefert den erwarteten Phosphorwert, d.h. es kann in XV noch keine Eliminierung eines $(C_6H_5)_2P{=}S$-Restes eingetreten sein.

Ausserdem besteht die Möglichkeit, dass zwei abgespaltene 2,6-Di-tert.-butyl-phenyl-Reste unter Mitwirkung eines aus den Dehydrierungsmitteln stammenden Sauerstoffatoms zu einem Diphenyläther vereinigt werden,

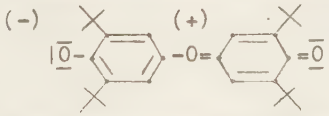


dessen Monodehydrierung ein mesomeriestabilisiertes Aroxyl liefert:



Das Radikal des analogen Thioäthers ist beschrieben[22] und zeigt im EPR-Spektrum ein Triplett mit der Metaprotonen-Aufspaltung von 1,4 Gauss.

Die Dehydrierung an beiden phenolischen OH-Gruppen, die nicht völlig auszuschliessen ist, würde zu einem Biradikal führen, das sich in einer diamagnetischen Form stabilisieren kann



und deshalb nicht die Lebensdauer (1/2 Stunde) des hier beobachteten Radikals besitzen dürfte.

Das neben XV vorhandene Phosphinsulfid X kann einmal bei der Fällungsreaktion unverändert mit ausgefallen sein (schwache OH-Bande des IR-Spektrums), zum anderen durch Zersetzung des im feuchten Niederschlag noch enthaltenen monomeren Radikals XIV entstehen. Diese Annahme ist berechtigt, da in den Zersetzungsprodukten vieler Aroxyle das entsprechende Ausgangsphenol wiedergefunden wird.

2. Diphenyl-(3,5-di-tert.-butyl-phenolat(4))-phosphinium-Radikal (XVI)

Versuche, das Radikal mittels Kalium-hexa-cyanoferrat(III) oder Bleidioxyd aus der über die „Phosphinkonserve" XI erhaltenen Phosphinlösung herzustellen, führen nicht zum Ziel. Das Phosphin wird dabei sehr schnell in sein Oxyd übergeführt, so dass im EPR-Signal nur das Spektrum des Phosphinoxyd-Radikals gefunden wird.

Eine neue Variation der Messmethodik ermöglicht jedoch die Aufnahme des Phosphin-Radikal-Spektrums: Das in Benzol unlösliche Phosphoniumchlorid XI wird zusammen mit frisch bereiteter, alkalischer Kalium-hexa-cyanoferrat(III)-Lösung und Benzol in ein EPR-Messrohr eingeschmolzen und darin durch vorsichtiges Schütteln zersetzt und zum leuchtend roten Radikal XVI dehydriert. XVI wird durch weiteres Schütteln derselben Probe zum entsprechenden Phosphinoxyd-Radikal oxydiert. Nicht nur visuell,

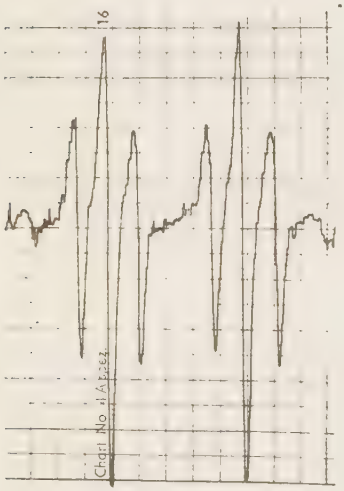
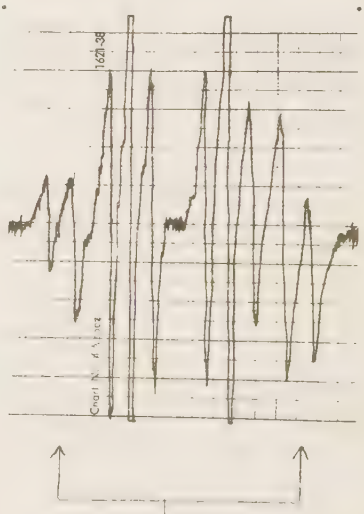


Abb.8. EPR-Spektrum des „roten Phosphorradikals" XVI

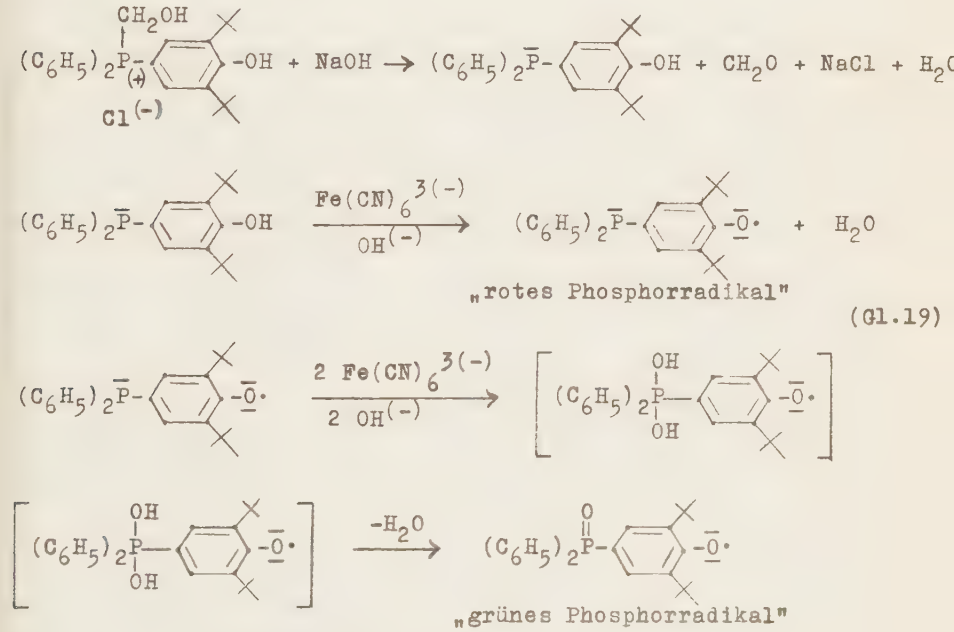


Linien des Phosphinoxyd-Radikals

Abb.9. EPR-Spektrum der gemischten Radikale XVI,XIX

sondern auch an Hand des EPR-Spektrums demonstriert dieser Versuch, wie das zuerst entstandene „rote Phosphorradikal" sehr

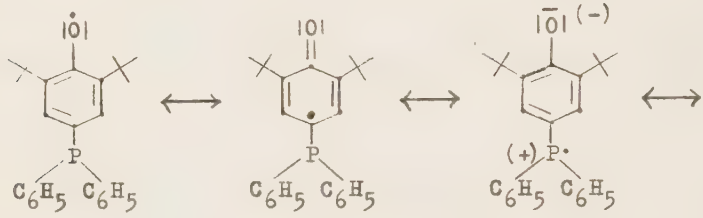
schnell zum „grünen Phosphorradikal" des Phosphinoxyds oxydiert wird. Abb.8 zeigt die eng beieinander liegenden beiden Tripletts des roten Phosphin-Radikals. In Abb.9 sind bereits rechts und links je zwei Linien der wesentlich weiter auseinanderliegenden beiden Tripletts des grünen Phosphinoxydradikals daneben zu sehen. Insgesamt ist die Reaktion also wie folgt zu formulieren:



In der alkalisch-wässrigen Phase findet die Entformylierung des dort wenig löslichen Phosphoniumsalzes statt. Das resultierende Phosphin geht in die Benzolschicht über und wird gleichzeitig oder kurz danach dehydriert. Die in Gl.(19 c u.d) formulierte Weiteroxydation zum Phosphinoxyd kann genau so über das nicht dehydrierte Phosphin-Phenol gedacht werden. Die angenommene Zwischenstufe eines pentavalenten Phosphors wird infolge Erweiterung des Elektronen-Oktetts zum Dezett möglich, wozu der Phosphor in Beanspruchung seiner d-Orbitale fähig ist. Verwandte Formulierungen existieren z.B. für die Michaelis-Arbuzov-Umlagerung[39a] oder den Ingold-Abbau der Phosphoniumsalze[40]. Der in Gl.(19 c) formulierte Elektronen-

übergang mit Anlagerung der beiden OH-Ionen vollzieht sich, wie man wohl annehmen muss, in einem Übergangskomplex.

Beim „roten Phosphorradikal" betragen die Kopplungsparameter a_P=6,8 Gauss, a_H=1,6 Gauss. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons ist hier im Falle eines nicht positivierten Phosphoratoms bedeutend geringer. Die mesomeren Grenzstrukturen lassen sich in Umgehung einer Oktetterweiterung aufstellen:



a — Aroxyl-Form

b — γ-Ketomethyl-Form

c — Phosphinium-radikal-Form

XVI

Chemische Umsetzungen dieses Radikals sind wegen seiner Instabilität nicht versucht worden.

3. Diphenyl-(hydroxymethyl)-(4-oxo-3,5-di-tert.-butyl-cyclohexadien(2,5)-ylium)-phosphonium-chlorid-Radikal (XVII)

Der Nachweis des „roten Phosphorradikals" könnte mit dem Einwand angezweifelt werden, durch Behandeln der „Phosphinkonserve" XI mit alkalischer Kalium-hexa-cyanoferrat(III)-Lösung werde primär das Phosphoniumsalz dehydriert, und dessen Spektrum beobachte man anstelle des gesuchten Phosphinradikal-Spektrums. Um solchen Zweifel zu zerstreuen, wurde das unzersetzte Hydroxymethyl-phosphonium-Salz XI dehydriert.

Dies gelingt jedoch nicht mit Bleidioxyd. Dagegen vermag 4-Carbomethoxy-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyl(1)+) in Methylenchlorid das Phosphoniumchlorid am phenolischen OH zu dehydrieren. Die Reaktion führt bis zur Einstellung eines Gleich-

+) Herrn Dr. Rieker danke ich für die Überlassung des dimeren Esters.

gewichts, so dass beide Radikale im Spektrum erscheinen, aber ohne weiteres unterscheidbar sind. Die Kopplungsparameter betragen: a_P = 15,1 Gauss, a_H = 2,15 Gauss. Wie erwartet liegt hier auch die beim Phosphinsulfid-Radikal gemessene grosse Aufspaltung vor. Abb.8 gibt also wirklich das Spektrum des „roten Phosphorradikals" wieder.

4. Diphenyl-äthyl-(4-oxo-3,5-di-tert.-butyl-cyclohexadien(2,5)-ylium)-phosphonium-fluoroborat-Radikal (XVIII)

Das nach Abschnitt C 9 (S.35) dargestellte Salz XIII kann in Methylenchlorid gelöst und mit Bleidioxyd, sowie mit Pentachlorphenoxyl oder mit 4-Carbomethoxy-2,6-di-tert.-butylphenoxyl dehydriert werden. XVIII besitzt die grösste Phosphoraufspaltung aller untersuchten, mesomeren Phosphorradikale: a_P = 16,1 Gauss, a_H = 2,05 Gauss. Ebenso tritt das dritte Triplett des durch Abspaltung entstehenden neuen Radikals (vgl. S.40) schon nach wenigen Minuten und mit grösserer Intensität auf als bei den anderen. Daher wurde das Spaltprodukt hier zum ersten Mal beobachtet (Abb.10).

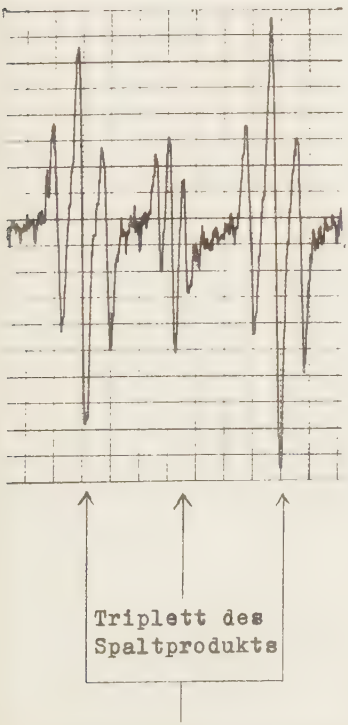
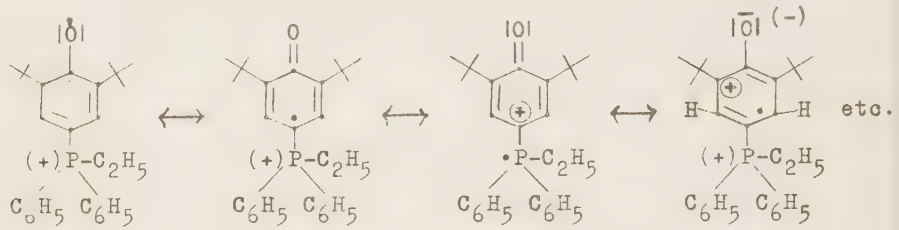


Abb. 10
EPR-Spektrum von XVIII

Die mesomeren Grenzstrukturen können wie beim Phosphinsulfid - oder dem im Nachstehenden beschriebenen Phosphinoxyd-Radikal wiedergegeben werden:



mesomere Kationen

XVIII

5. Diphenyl-(4-oxo-3,5-di-tert.-butyl-cyclohexadien(2,5)-ylium)-phosphyl (XIX)

a) EPR-Spektrum

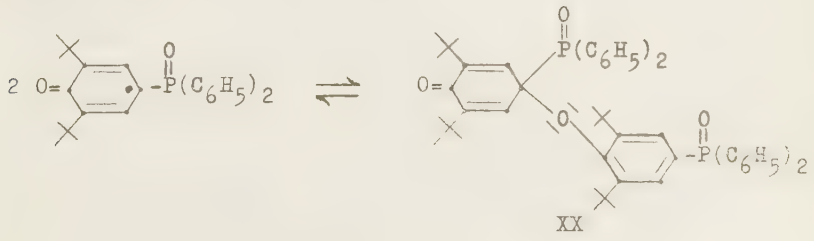
Wegen der geringen Löslichkeit des Phosphinoxyds XII in Benzol (maximal 10^{-3} molar) lassen sich in diesem Lösungsmittel nur sehr verdünnte Radikallösungen herstellen. In Methylenchlorid erreicht man zwar höhere Konzentrationen, es stellt sich jedoch auch hier ein Gleichgewicht gegen Kalium-hexacyanoferrat(III) ein. Wie schon erwähnt, sind die Radikallösungen leuchtend grün, weshalb hier kurz vom „grünen Phosphorradikal" gesprochen werden soll. Die Halbwertszeit liegt bei einem Tag. Genau wie beim „blauen Phosphorradikal" erscheint nach ein bis zwei Stunden im EPR-Spektrum das Triplett eines neuen Radikals. Die beiden zum Phosphorradikal gehörenden Tripletts spalten zu a_P = 14,5 Gauss und a_H = 2,0 Gauss auf.

Eine Lösung von XII in Methylenchlorid, die während zweier Wochen in zweitägigem Abstand mehrere Stunden mit Bleidioxyd behandelt wird, zeigt bei der anschliessenden gaschromatographischen Untersuchung weder einen Gehalt an Benzol, noch an Diphenyl. Bei der Spaltungsreaktion, die zum neuen Radikal führt, und die bei allen untersuchten Phosphorradikalen auftritt, kann es sich also nicht um die Eliminierung eines Phenylrestes handeln.

b) Darstellung eines Dimeren XX

Die Methode der sogenannten oxydativen Fällung[21] lässt sich auch beim Phosphinoxyd-phenol anwenden. Das IR-Spektrum (S.86) des schwach grün gefärbten Pulvers enthält eine chinoide Doppelbande bei 6,1 µ (1640 cm^{-1}) und 6,16 µ (1620 cm^{-1}). Die OH-Bande fehlt. Dagegen ist die Phosphinoxyd-Bande von 8,5 nach 8,38 µ (1195 cm^{-1}) verschoben. Im EPR-Apparat ist ein schwacher Paramagnetismus zu registrieren, der einem geringen Anteil monomeren Radikals zukommen dürfte. Durch Einbringen des hellgrünen Pulvers in Benzol entsteht eine grüne Farbe mit intensivem EPR-Signal, das exakt die Linienabmessungen des „grünen Phosphorradikals" besitzt. Wie die mittels des EPR-Apparates verfolgte Dissoziation zeigt (Abb.12, S.83), stellt sich im Verlauf von 20 Minuten das Maximum des Radikalgehaltes ein, doch liefert eine Titration einen Radikalgehalt von 43 %. Schon nach kurzer Zeit wird die austitrierte Lösung wieder grün. Durch zweimaliges Nachtitrieren erreicht man 65 % Radikalgehalt, der zwar höher liegt als bei einer durch direkte Oxydation mit Kalium-hexa-cyanoferrat(III) hergestellten Lösung, aber doch weit hinter dem zu erwartenden Wert von 100 % zurückbleibt. Es ist hier zu berücksichtigen, dass während der Titrationszeit von nahezu zwei Stunden bereits ein Teil des Radikals zerfallen ist. Ausserdem ist das Eindringen von Luftsauerstoff nicht ganz zu vermeiden, wenn dreimal frisches Natriumjodid/Eisessig-Gemisch eingefüllt werden muss.

Die angeführten Befunde lassen keinen Zweifel daran, dass es sich um ein echtes Dimeres des „grünen Phosphorradikals" handelt. Seine Konstitution ist wohl die eines Chinoläthers, wie sie auch bei Aroxylen mit positivierten Parasubstituenten angenommen wird[41].



XX

Im Gegensatz dazu dürfte der nach der oxydativen Fällungsmethode aus Diphenyl-(4-hydroxy-3,5-di-tert.-butyl-phenyl)-phosphinsulfid erhaltenen Verbindung XV (S.40) eine Chinonmethid-Struktur zukommen, da die chinoliden Banden in den IR-Spektren der Chinonmethide im allgemeinen um 50 cm^{-1} weiter rechts liegen als die der Chinoläther.

Eine P-P-Verknüpfung kann ebenfalls nicht völlig ausgeschlossen werden.

E. Vergleich der mesomeren Phosphorradikale

Eine Übersicht über die Kopplungsparameter der gemessenen Radikale ist in Tabelle 3 gegeben.

Tabelle 3

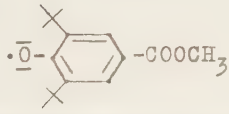
Radikal	XIV	XVI	XVII	XVIII	XIX
a_p [Gauss]	15,4	6,8	15,1	16,1	14,7
$a_{H_{meta}}$ [Gauss]	2,0	1,6	2,15	2,05	2,0
Lösungsmittel	Benzol	Benzol	Methylen-chlorid	Methylen-chlorid	Benzo

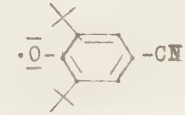
Dabei fällt sofort die kleine Phosphoraufspaltung des „roten Phosphorradikals" XVI gegenüber allen anderen auf. Mit seinem freien Elektronenpaar ist der Phosphinrest ein ausgesprochen negativierender, elektronenreicher Parasubstituent am Aroxyl, der eher abstossend als anziehend auf das odd-Elektron wirkt. Phosphonium-fluoroborat XVIII, das die ausgeprägteste positive Ladung trägt, bewirkt die grösste Aufspaltung, d.h. die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Radikalelektrons am Phosphor ist im Radikal XVIII am grössten. Ebenso setzt hier der Zerfall in ein neues Radikal am schnellsten und stärksten ein, was möglicherweise erneut ein Hinweis auf die recht wenig bevorzugte Radikalnatur des Phosphors ist. Die Aufspaltungen des Phosphinoxyd- (XIX) und Phosphinsulfid-Radikals (XIV) sind nur wenig kleiner. Daraus ist auf ausgeprägt polarisierbar

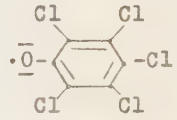
Doppelbindungen zu schliessen.

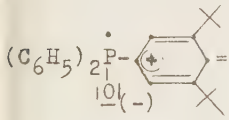
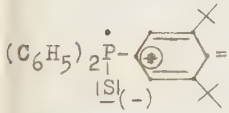
Eine Bestimmung der Radikalgehalte mit der Gouywaage war nicht möglich, weil die Radikale in zu geringen Prozenten monomer vorlagen. Es wurde deshalb eine Bestimmung der Radikalkonzentration durch doppelte Integration der EPR-Kurven vorgenommen. Die Dehydrierungen wurden mit 4-Carbomethoxy-phenoxyl und 4-Cyano-phenoxyl vorgenommen. In den Spalten 1 der Tabelle 4 sind die gegen Diphenyl-pikryl-hydrazyl als Standard ermittelten Radikalgehalte aufgeführt. Bezieht man auf 4-Carbomethoxy-2,6-di-tert.-butyl-phenoxyl, das in Benzol gegenüber Diphenyl-pikryl-hydrazyl selbst nur 35,6 % Radikalgehalt erreicht, als Standard, so erhält man die in den Spalten 2 eingetragenen Werte.

Tabelle 4





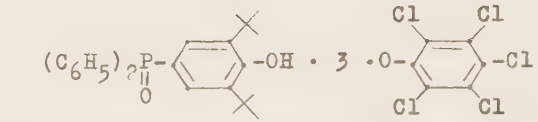


	1	2	1	2	1	2
	5,3 %	14,9 %	7,2 %	20,4 %	0	0
	12,7 %	35,7 %	5,6 %	15,7 %	0	0

Wie Tabelle 4 zeigt, wird bei der Dehydrierung des Phosphinoxyds XII mit 4-Cyano-phenoxyl ein höherer Radikalgehalt als mit 4-Carbomethoxy-phenoxyl erreicht (obere Reihe). Da letzteres das niederere Oxydationspotential besitzt, entspricht dieser Unterschied den Erwartungen. Auch die Abnahme der Werte in den beiden linken Spalten vom Thiophosphyl zum Phosphyl wird vorausgesagt, da infolge der grösseren Elektronegativität des Sauerstoffs der Phosphor positiver, und damit das Redoxpotential grösser als beim Thiophosphyl sein wird. Dieselbe Reihenfolge müsste natürlich gegenüber dem 4-Cyano-

phenoxyl gelten, doch liefert die schnelle Zersetzung dieses Radikals keine zuverlässigen Werte.

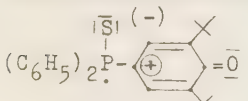
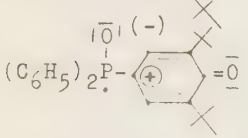
Da mit Pentachlorphenoxyl als Dehydrierungsmittel keine Radikale auftraten, wurde diese Reaktion am Beispiel des Phosphinoxyds XII gesondert untersucht. Beim Umsetzen im Molverhältnis 1:1 konnte ein Addukt vom Zersetzungspunkt 118-120° erhalten werden, das laut Verbrennungsanalyse die Zusammensetzung hatte:

XXI 

Die Konstitution konnte aber nicht geklärt werden.

Da Phosphoniumsalze in Benzol praktisch unlöslich sind, mussten sie in Methylenchlorid dehydriert werden. Dabei war mit der Möglichkeit zu rechnen, dass Lösungsmitteleffekte den exakten Vergleich der EPR-Spektren verhindern. Sie schienen hier auch deshalb von Interesse, weil die sicher nicht sehr starken Unterschiede am besten bei den grossen Phosphoraufspaltungen erkennbar sein müssten. Tabelle 5 zeigt die nach steigender DK angeordneten Lösungsmittel. Die geringen Aenderungen der Phosphor- und Metaprotonenaufspaltungen gehen jedoch nicht linear mit der DK des Lösungsmittels. Offenbar wirken hier spezifische Struktureffekte mit.

Tabelle 5

	Benzol DK 2,28		Chloroform DK 4,80		Methylenchlorid DK 9,08	
	a_P	$a_{H_{meta}}$	a_P	$a_{H_{meta}}$	a_P	$a_{H_{meta}}$
	15,4	2,0	15,4	1,95	15,0	1,9
	14,7	2,0	14,7	2,0	14,6	2,0

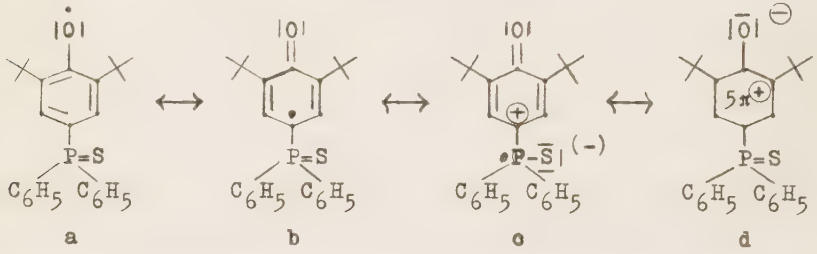
F. Phosphorradikale und der Charakter der Phosphorbindung

Von den hier interessierenden Bindungstypen des Phosphors sind die wichtigsten die p^3-Bindung, deren Geometrie durch eine trigonale Pyramide mit dem Phosphoratom an der Pyramidenspitze wiedergegeben wird, und die sp^3-Bindung, die durch einen Tetraeder charakterisiert ist, in dessen Mitte der Phosphor sitzt. Letztere ist in allen Verbindungen verwirklicht, in denen vierbindiger Phosphor vorliegt, also in Phosphoniumsalzen, Phosphaten, Phosphinoxyden, Phosphinsulfiden und vielen Phosphorpolyhalogeniden. Die p^3-Bindung ist auf Phosphin und seine Substitutionsprodukte beschränkt, d.h. auf solche Typen, die ein freies 3s-Elektronenpaar besitzen. Daneben existieren sp^3d- und sp^3d^2-Hybride, in denen der Phosphor von fünf bzw. sechs Nachbaratomen umgeben ist, natürlich unter Beanspruchung der d-Orbitale, die bei den Elementen der zweiten Periode besetzt sein können. Diese d-Elektronen haben eine sehr hohe Energie. Wie aus spektroskopischen Untersuchungen hervorgeht, sind ca. 200 kcal/Mol nötig, um ein 3p-Elektron in ein 3d-Orbital zu bringen. Das ist der Grund dafür, dass nur ganz wenige stabile Verbindungen mit fünf- und sechsbindigem Phosphor existieren, z.B. $P(C_6H_5)_5$, PF_5, PCl_5 bzw. $PF_6^{\ominus}$[39b]. Im übrigen werden die d-Orbitale zur Formulierung von Übergangskomplexen herangezogen[39a)40)], die infolge ihres hohen Energieniveaus sofort weiter reagieren. Man nimmt an, dass Übergänge von der p^3- in die sp^3-Struktur über sp^3d-Hybride öfters vorkommen[39a)]. Der sp^3-Hybrid ist deshalb energetisch so tief, weil nur bei ihm ein beträchtlicher π-Bindungsanteil an den σ-Bindungen auftritt und dadurch zur Stabilisierung beiträgt.

Die von mir dargestellten Phosphoniumsalze XI und XIII sowie das Phosphinsulfid X und das Phosphinoxyd XII dürften in der sp^3-Struktur vorliegen, es sind demgemäss stabile, gut kristallisierende Verbindungen. Sollen diese in Phosphorradikale übergeführt werden, also in solche Strukturen, in denen der Phosphor ein ungepaartes Elektron besitzt, so bieten sich dafür theoretisch vor allem zwei Möglichkeiten: Entweder die

sp^3-hybridisierte Form bleibt erhalten, und das freie Elektron, in diesem Falle ein d-Elektron, hält sich in Nachbarschaft des Phosphoratoms auf. Oder es wird ein sp^3d-Hybrid gebildet, das odd-Elektron also an der hybridisierten Form teilhaftig, ohne dass ein fünfter Ligand gebunden wird. Beide möglichen Strukturen entsprechen höheren Energiezuständen, die bei den besprochenen Radikalen wohl nur mit Hilfe der mesomeriefähigen Phenoxylreste erreichbar sind.

Dehydriert man z.B. das Phosphinsulfid X am phenolischen OH, so kann sich das einsame Elektron an ortho-, meta- und para-Stellungen, sowie am Parasubstituenten dieses Restes aufhalten, wie aus vielen Versuchen bei den Aroxylen bekannt ist. Dieses Verhalten des „Radikal-Elektrons" wird durch die mesomeren Formeln zum Ausdruck gebracht



a b c d

und durch das EPR-Spektrum bewiesen. Denn der beobachtete Kopplungsparameter des Phosphors a_P bedeutet, dass ein freier s-Elektronenanteil am Phosphor vorhanden ist. Dieser kann zwar einem p- oder d-Elektronenanteil beigemischt sein, eine Linienaufspaltung wird allerdings nur von der Wechselwirkung eines s-Elektrons mit dem Kernmoment des Phosphors verursacht. Diesem Verhalten trägt die mesomere Formel c Rechnung. In ihr kann das ungepaarte Elektron am Phosphor seinen s-Charakter auf verschiedene Art bekommen:

1) durch π-σ-Wechselwirkung in der γ-Ketomethylform b, wobei z.B. die P-C-σ-Bindung s-Anteil hat.

2) Durch Mesomerie der Strukturen b und c (π-π-Wechselwirkung) wird zunächst ein reines π-Elektron an den Phosphor „gebracht" und erhält dann durch π-σ-Wechselwirkung am Phosphor z.B. mit irgend einer der vorhandenen Hybridbindungen s-Charakter.

3) Die Möglichkeiten 1) und 2) sind auch kombiniert denkbar.

Eine solche Wechselwirkung nach 1), 2) oder 3) muss als Phosphorradikal definiert werden. Das bedeutet demnach, dass das Phosphoratom ebenfalls Träger des odd-Elektrons ist, somit mesomere P-C-O-Radikale vorliegen.

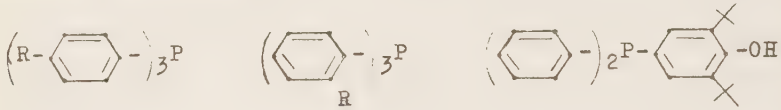
Aus der gemessenen Phosphoraufspaltung von 15 Gauss errechnet sich die Anwesenheit eines 3s-Elektrons mit freiem Spin zu 1,8 % im Zeitmittel am Phosphor. Dabei wird davon ausgegangen, dass ein 3s-Elektron mit freiem Spin eine Aufspaltung von 847 Gauss (zu berechnen aus den Eigenfunktionen des entsprechenden Elektrons beim Wasserstoff) bewirken würde, wenn es zu 100 % am Phosphor sässe.

Das Phosphin VIII muss beim Übergang in ein Radikal von der p^3- in die sp^2-Struktur mit freiem p-Elektron, oder in eine sp^3-Struktur gebracht werden, in der ein Orbital nur mit einem Elektron besetzt ist. Die erforderliche Energie wird wohl auch hier durch das am phenolischen Rest durch Dehydrierung erzeugte Einzelelektron, welches über das mesomeriefähige System bis zum Phosphor wirkt, geliefert. VIII ist jedoch selbst äusserst leicht oxydabel und geht schon an der Luft in die stabile sp^3-Form seines Oxyds über.

Diese Betrachtungen lassen klar erkennen, wie schwierig es ist, dem vierbindigen Phosphor und erst recht dem Phosphin-Phosphor einen Radikalzustand überhaupt aufzuzwingen. Die Verhältnisse gleichen in der zweiten Reihe des Periodensystems nur sehr bedingt denen der ersten Reihe (C-, N-, O-Radikale). Allgemein dürfte die Instabilität der P-Radikale weit grösser als die der C-Radikale sein, was zur Vorsicht bei der Deutung von Mechanismen über intermediäre P-Radikale mahnen sollte.

Zusammenfassung

Die Möglichkeit der Existenz von Phosphorradikalen wird an substituierten, aromatischen, tertiären Phosphinen folgender Konstitution untersucht:



R = CH_3O-
R = $(CH_3)_2N$-
R = H

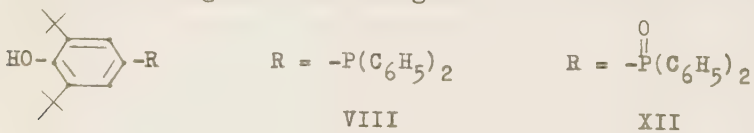
R = CH_3-
R = CH_3O-

$(C_2H_5)_3P$

Dazu werden diese mit den anorganischen Oxydationsmitteln Bleidioxyd, Chlortetroxyd und Dipyridin-CerIV-hexachlorid sowie mit verschiedenen Aroxylen, Chloranil, Fluoranil, p-Benzochinon und Tetracyanoäthylen umgesetzt. Nur mit den Elektronenacceptoren vom Benzochinon-Typ und mit Tetracyanoäthylen sind paramagnetische Verbindungen zu erhalten, die aber auf Grund ihrer EPR-Spektren nicht als eindeutige Phosphorradikale, sondern als paramagnetische Charge-transfer-Komplexe angesehen werden müssen.

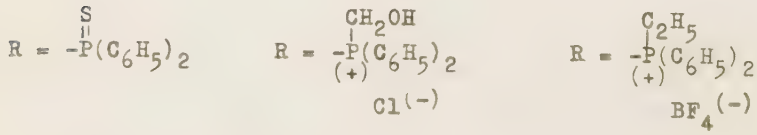
Auch die von Hein beschriebenen Phosphyle können nach ihren EPR-Spektren nicht als Phosphorradikale bewiesen werden.

Durch Dehydrierung von aromatischen Phosphinen und Phosphoniumsalzen, die einen 4-Hydroxy-3,5-di-tert.-butyl-phenyl-Rest tragen, gelingt es erstmalig, organische Phosphorradikale in ihren mesomeren Strukturen mit Sicherheit nachzuweisen. Es handelt sich um folgende Verbindungen:



VIII

XII



X

XI

XIII

Das allen zugrunde liegende Phosphin wird aus Diphenyl-phosphin-kalium und 4-Jod-2,6-di-tert.-butyl-phenol in absolutem Dioxan durch zweitägiges Rühren dargestellt. Daraus gewinnt man die Derivate durch die entsprechenden Alkylierungsmittel bzw. Oxydation oder Sulfierung.

Die Dehydrierung der Substanzen erfolgt mit Bleidioxyd, alkalischer Kalium-hexa-cyanoferrat(III)-Lösung oder mit Aroxylen. Das aus VIII erhältliche Radikal ist rot, das aus XII grün und das aus X intensiv blau gefärbt.

Alle Radikale sind nicht sehr lange beständig, sie zerfallen in ein einheitliches Radikal mit symmetrischem EPR-Spektrum, doch konnte das Spaltprodukt noch nicht identifiziert werden.

Das aus XII zu gewinnende grüne Radikal bildet ein Dimeres, das durch Auflösen in einem geeigneten Lösungsmittel sehr langsam wieder in die monomeren Radikale dissoziiert. Unterwirft man X in gleicher Weise der oxydativen Fällung, so wird nicht ein dissoziables Dimeres erhalten, sondern eine Verbindung, die durch die meisten Lösungsmittel in 3,5,3',5'-Tetra-tert.-butyl-diphenochinon zerfällt.

Die sehr leicht oxydable Verbindung VIII wird nicht in Substanz isoliert. Sie lässt sich viel bequemer in Form des Phosphoniumsalzes XI aufbewahren, aus dem sie bei Bedarf mit verdünnter Natronlauge in Freiheit gesetzt werden kann. Die Darstellung des „roten Phosphorradikals" aus VIII bedarf einer besonderen Methodik, die direkt von XI ausgeht und im EPR-Messrohr selbst vorgenommen wird.

Die EPR-Spektren der Phosphorradikale zeigen zwei Tripletts, die nur durch Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit dem Phosphorkern zu erklären sind. Die Phosphoraufspaltungen schwanken von 7 bis 16 Gauss, was mit der unterschiedlich positiven Ladung des Phosphors in den einzelnen Radikalen zu erklären ist.

Abschliessend wird eine theoretische Erörterung der Bindungsprobleme in den hergestellten Phosphorradikalen gegeben, die die experimentellen Schwierigkeiten bei der Untersuchung der sehr instabilen Phosphorradikale verständlich werden lässt.

Experimenteller Teil

Allgemeines

Die Darstellungen der Phosphine und deren Aufarbeitung, sowie alle EPR-Messungen wurden unter Reinststickstoff durchgeführt. Ebenso wurden die verwendeten Lösungsmittel unter Reinststickstoff destilliert und aufbewahrt. Zur Entfernung von Sauerstoff wurde der Stickstoff über reduzierten BTS-Katalysator geleitet.

Die angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert, die Ausbeuten beziehen sich, wenn nicht in den einzelnen Vorschriften anders angegeben, auf Rohprodukte.

A. Darstellung der Phosphine

1. Tri-o-anisyl-phosphin (V)

Nach der Vorschrift von Mann[42] wurde aus 2,5 g (0,1 Mol) Magnesium, 20 g (0,1 Mol) o-Bromanisol und 50 ccm Äther eine Grignardlösung bereitet. Dazu wurde unter Eiskühlung eine Lösung von 2,8 g (0,02 Mol) Phosphortrichlorid in 20 ccm abs. Äther gegeben und nach ca. 20 Minuten noch eine Viertelstunde unter Rückfluss erhitzt. Zu der auf 0° abgekühlten Lösung wurden 100 ccm 30 proz. Ammonchloridlösung zugegeben. Das gebildete Phosphin setzte sich zwischen der wässrigen und ätherischen Schicht ab und wurde mit Hilfe einer Glasfritte abfiltriert. Die beiden Schichten des Filtrats wurden im Scheidetrichter getrennt, und die ätherische Lösung eingedampft. Es hinterblieb nur wenig gelbes Öl. Das Phosphin war also in der Phasengrenzfläche enthalten. Das Rohprodukt wurde aus einem Liter Äthanol umkristallisiert. Die schönen weissen Kristalle vom Schmp. 198-200° (theor. 204°) wurden im Vakuumexsikkator getrocknet. Erhalten wurden 7,3 g (0,02 Mol); dies sind 58 % d.Th.

2. Tri-p-anisyl-phosphin (II)

Aus 20 g (0,1 Mol) p-Bromanisol und 2,5 g (0,1 Mol) Magnesiumspänen wurde nach derselben Vorschrift[42] eine Grignardlösung hergestellt und mit 2,8 g (0,02 Mol) Phosphortrichlorid umgesetzt. Dieses Mal setzte sich das Phosphin nach der Hydrolyse nicht an der Phasengrenze ab, sondern löste sich in den Äther. Nach Abdampfen des Äthers wurde aus Äthanol umkristallisiert. Es wurden 3 g (0,01 Mol) weisser Kristalle vom Schmp. 125° erhalten; dies sind 24 % d.Th.

3. Tri-(p-N,N-dimethyl-anilino)-phosphin (III)

Die aus 2 g (0,085 Mol) Magnesium, 30 ccm abs. Tetrahydrofuran und einer Lösung von 10 g (0,05 Mol) p-N,N-Dimethylamino-brombenzol in 40 ccm Tetrahydrofuran bereitete Grignardlösung wurde eine Stunde unter Rückfluss erhitzt und dann auf 0° abgekühlt. Unter kräftigem Rühren wurden 1,3 g (0,01 Mol) Phosphortrichlorid, gelöst in 20 ccm Tetrahydrofuran langsam zugetropft, anschliessend das Reaktionsgemisch mit kalter Ammonchloridlösung hydrolysiert. Nach Abtrennen der ätherischen Schicht wurde getrocknet, und das Lösungsmittel abgedampft. Den Rückstand versetzte man mit Methanol, wobei sich eine gelbe, kristalline Masse bildete, die abfiltriert und getrocknet wurde. Ein Teil des Phosphins schied sich beim Hydrolisieren in der Phasengrenzfläche ab. Beide Anteile wurden zweimal aus Äthanol umkristallisiert. Es entstanden feine, farblose Nädelchen, die bei 230° sinterten und bei 265° unter Braunfärbung schmolzen. Erhalten wurden 2 g (0,005 Mol); das wären 31 % d.Th.

3,721 mg Subst.: 9,990 mg CO_2, 2,480 mg H_2O

10,026 mg Subst.: 54,321 mg Am.Phos.Molybd.

3,370 mg Subst.: 0,346 ccm N_2 bei 28° 714 mm

$C_{24}H_{30}N_3P$ (391,48)

Ber. C 73,62 H 7,72 N 10,73 P 7,91

Gef. C 73,26 H 7,46 N 10,94 P 7,86

Mol.-Gewicht (nach Beckmann in Benzol) 397 .

4. Tri-o-tolyl-phosphin (VI)

Nach einer Vorschrift von Mann[42] wurde aus 37 g (0,22 Mol) o-Bromtoluol in 100 ccm Äther und 5,2 g (0,22 Mol) Magnesium eine Grignardlösung hergestellt, zu der 9 g (0,04 Mol) Phosphortrichlorid, gelöst in 40 ccm Äther zugetropft wurden. Nach beendeter Reaktion kühlte man auf 0° ab und zersetzte mit verdünnter Salzsäure. Die ätherische Schicht wurde dann

abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet, und der Äther abdestilliert. Die Nebenprodukte wurden durch Erhitzen auf 280-290° bei Wasserstrahlvakuum und unter Stickstoff entfernt. Das nach der Destillation zurückbleibende Öl liess sich aus Alkohol umkristallisieren. Es wurden 3,2 g (0,01 Mol) Kristalle vom Schmp. 124° (Lit. 125°) erhalten, das wären 13,6 % d.Th.

5. Tris-biphenylyl-phosphin (Trixenylphosphin) (VII)

Als Ausgangsprodukt diente 4-Chlordiphenyl, das einmal nach einer Vorschrift von Schultz[43], dann aus Acetanilid hergestellt wurde.

a) 4-Chlordiphenyl aus 4-Hydroxydiphenyl

In einem 250 ccm Kolben wurden 45 g (0,27 Mol) sorgfältig getrocknetes 4-Hydroxydiphenyl mit 63 g (0,3 Mol) Phosphorpentachlorid rasch vermischt und unter Feuchtigkeitsausschluss langsam erwärmt. Unter starkem Aufschäumen setzte die Reaktion ein, und es entstand eine grüne, in der Kälte zähe Flüssigkeit. Diese wurde bei 0,5 Torr in einen Säbelaufsatz destilliert. Das farblose Destillat erstarrte zu einer weissen Masse. Zur Hydrolyse von Spuren absublimierten Phosphorpentachlorids wurde die Kristallmasse mit Wasser gewaschen, abgesaugt und getrocknet. Erhalten wurden 9,2 g (0,049 Mol) vom Schmp. 70-71° (Lit. 75°), das wären 18 % d.Th.

b) 4-Chlordiphenyl aus Acetanilid

Im Gegensatz zu Slosson[44] lösten sich 15 g (0,11 Mol) Acetanilid nicht in einem Liter Wasser. Daher wurde eine in der Kälte gesättigte, frisch filtrierte wässrige Lösung des Acetanilids bereitet und mittels eines Chlorstroms solange chloriert, bis sich kein weisser Niederschlag mehr bildete. Nach Filtration wurde der Niederschlag mit konz. Schwefelsäure bis zum vollständigen Lösen auf 150° erhitzt. Die Lösung wurde in Wasser gegossen und mit Natronlauge alkalisch gemacht. Hierbei schied sich das 4-Chloranilin ab, das abfiltriert und in Äther aufgenommen wurde. Durch wiederholtes Lösen in Wasser und

Kochen mit Tierkohle konnten beim Konzentrieren der wässrigen Lösung schöne Kristalle vom Schmp. 67-68° (Lit. 69-70°) erhalten werden.

60 g (0,5 Mol) des dargestellten 4-Chloranilins wurden in 160 ccm Salzsäure der Dichte 1,16 und 90 ccm Wasser gelöst und bei 0-5° mit einer Natriumnitritlösung diazotiert. Die filtrierte Lösung wurde bei 5-10° in 500 ccm Benzol unter kräftigem Rühren eingetragen, mit einer aus 60 g Natriumhydroxyd und 300 ccm Wasser bereiteten Natronlauge versetzt und das Gemisch 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Benzolschicht wurde abgetrennt und mit Wasser gewaschen. Der grösste Teil des Benzols wurde abdestilliert, der Rest im Vakuum abgezogen, wobei 25 g (0,14 Mol) 4-Chlordiphenyl vom Schmp. 76-77° kristallisierten, das sind 27,2 % d.Th.

c) Tris-biphenylyl-phosphin [45]

In einen 250 ccm Kolben wurden zu 75 ccm abs. Benzol 3 g (0,13 Mol) metallisches Natrium gepresst und 8 g (0,04 Mol) über Phosphorpentachlorid getrocknetes 4-Chlordiphenyl und 2 g (0,015 Mol) frisch destilliertes Phosphortrichlorid hinzugegeben. Nach Zufügen einiger Kristalle metallischen Antimons wurde das Gemisch langsam zum Sieden erhitzt, wobei eine heftige Reaktion eintrat, die Kühlung erforderte. Es wurde noch eine Stunde unter Rückfluss erhitzt, dann heiss filtriert, und der Rückstand mit heissem Benzol gewaschen. Die Filtrate wurden vereinigt, konzentriert und bis zur Trübung mit abs. Alkohol versetzt. Beim Rühren bildete sich ein Kristallbrei, der abgesaugt und mit Äthanol gewaschen wurde. Es wurden 3 g (0,006 Mol) Rohprodukt erhalten, das wären 43 % d.Th.

Da der Vorschrift nichts über die Reinigung des Rohprodukts zu entnehmen war, wurde aus Eisessig umkristallisiert. Die so erhaltenen weissgelben Kristalle hatten einen Schmelzpunkt von 155-165°. Durch häufiges Umkristallisieren konnten 0,3 g Kristalle vom Schmp. 165-170° isoliert werden. Das wären 4 % d.Th.

6. Triäthylphosphin

Zur Darstellung des Triäthylphosphins wurde die Vorschrift von Hibbert[46] benutzt: Zu einer aus 48 g (2 Mol) Magnesiumspänen und 220 g (2 Mol) Äthylbromid in 400 ccm abs. Äther bereiteten Äthylmagnesiumbromid-Lösung wurde unter Stickstoff und Kühlung mit Eiskochsalzmischung eine Lösung von 60 g (0,43 Mol) Phosphortribromid in 75 ccm Äther langsam zugetropft. Nach beendeter Reaktion wurde im Stickstoffstrom destilliert. In der Fraktion zwischen 160 und 200° war das gewünschte Triäthylphosphin enthalten. Aus dieser Fraktion wurde das Phosphin nicht isoliert, sondern eine Gehaltsbestimmung der ätherischen Phosphinlösung wie folgt vorgenommen:

10 ccm der ätherischen Phosphinlösung wurden in ein Becherglas pipettiert und sofort mit 20 ccm Schwefelkohlenstoff versetzt. Hierbei fiel sofort das rote Phosphin-Schwefelkohlenstoff-Addukt aus, das getrocknet und gewogen wurde. Hieraus liess sich der Gehalt der Phosphinlösung leicht errechnen.

7. Diphenyl-chlor-phosphin

Ehe Diphenyl-chlor-phosphin im Handel zu beziehen war, wurde es über zwei Stufen synthetisiert, die über Diphenyl-phosphino-dithionige Säure[47] verliefen.

a) Diphenyl-phosphino-dithionige Säure

Zu einer auf 50° gehaltenen Mischung von 331 g (4,2 Mol) Benzol und 94,3 g (0,42 Mol) Phosphorpentasulfid wurden unter kräftigem Rühren 227 g (1,7 Mol) wasserfreies Aluminiumchlorid mit einer solchen Geschwindigkeit zugegeben, dass die Temperatur zwischen 60 und 63° blieb. Nach 3 Stunden war die Zugabe beendet. Anschliessend wurde 5 Stunden unter Rückfluss gekocht, über Nacht stehen gelassen und unter Rühren auf zerkleinertes Eis gegossen. Nach dem Aufnehmen in Benzol wurde die benzolische Phase mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und bei vermindertem Druck konzentriert. Die zu einer halbkristallinen Masse erstarrte rohe Säure wurde in 10 proz. Natronlauge gelöst, mit Benzol gewaschen,

mit Salzsäure wieder ausgefällt und getrocknet. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Isopropanol wurden 66,2 g (0,27 Mol) der Säure erhalten. Dies waren 62 % d.Th.

b) Diphenyl-chlor-phosphin

66,2 g (0,27 Mol) der diphenyl-phosphino-dithionigen Säure wurden in 150 ccm Benzol gelöst und bei 40° zwei Stunden lang Chlor eingeleitet. Nach der Chlorierung wurden zur Fällung 100 ccm Petroläther zugegeben. Nach einer Stunde dekantierte man die überstehende Flüssigkeit ab, filtrierte durch eine Glasfritte den kristallinen Niederschlag ab und wusch viermal mit je 100 ccm Petroläther. Zum gewaschenen Niederschlag wurden 7,8 g (0,24 Mol) roter Phosphor gegeben und unter Rühren in einer Stickstoffatmosphäre auf 180° erhitzt. Hierbei destillierte das Phosphortrichlorid und der Petroläther laufend ab. Die zurückbleibende Flüssigkeit wurde in einem Doppelschlenkrohr mit Fritte unter Stickstoff filtriert. Das Filtrat wurde fraktioniert destilliert. Die Hauptfraktion ging bei 95°/0,01 mm über (n_D^{20} 1,6370; Lit. n_D^{20} 1,6361). Erhalten wurden 30 g (0,14 Mol) Diphenyl-chlor-phosphin; das wären 52 % d.Th.

8. Darstellungsversuch von N-Pikryl-P-diphenyl-amino-phosphin („Goldschmidt'sches Analogon")

Das Amino-phosphin sollte an der P-N-Bindung aus den Bausteinen 2,4,6-Tri-nitro-anilin (Pikramid) und Diphenyl-chlor-phosphin zusammengefügt werden.

a) Tri-nitro-anilin

Nach einer Vorschrift von Spencer[49] wurden 38 g (0,16 Mol) Pikrinsäure und 30 g (0,5 Mol) Harnstoff 36 Stunden unter Rückfluss bei 183° gekocht. Das erkaltete Gemisch wurde mit Wasser von 40° ausgelaugt, der Rückstand mit 300 ml Aceton eine halbe Stunde unter Rückfluss gekocht und heiss filtriert. Aus dem Filtrat kristallisierte ein Teil aus, weiteres Pikramid erhielt man durch Einengen der Mutterlauge als gelbrote Kristelle vom Schmp. 180-183°. Ausbeute: 20 g, das sind 60 % d.Th.

b) Kondensationsversuch des Goldschmidt'schen Analogons [50]

3 g (0,014 Mol) Pikramid wurden in einem Gemisch von 100 ml abs. Benzol und 40 ml abs. Tetrahydrofuran gelöst. Durch Zugeben von 1,6 g frisch destillierten N-Dimethylanilins färbte sich die Lösung tief dunkelrot. Unter Rühren liess man 3 g (0,014 Mol) Diphenyl-chlor-phosphin in Benzol zutropfen, wobei sich die rote Farbe aufhellte. Nach einstündigem Rückflusskochen wurde das Lösungsmittel abgezogen. Bei Chloroformzugabe zum Rückstand erhielt man Kristalle vom Schmp. 160-170°, die keinen Stickstoff enthielten und deren Verbrennungsanalyse auf Tetra-phenyl-diphosphin-dioxyd hindeutete

9. Erfolglose Darstellungsversuche von Diphenyl-(4-hydroxy-3,5-di-tert.-butyl-phenyl)-phosphin

a) Über die Grignardsynthese [24]

In einen 250 ml Kolben wurden 2 g Magnesium und 20 ml abs. Tetrahydrofuran gegeben. Nach Zusatz von 0,5 ml Methyljodid wurde eine Lösung von 4-Brom-2,6-di-tert.-butyl-phenol in Tetrahydrofuran zugetropft. Da das Bromid mit dem aktivierten Magnesium nicht reagierte, wurde bis zum Sieden des Lösungsmittels erwärmt und gerührt. Das Metall überzog sich mit einem grauen Niederschlag. Nach Zugabe von Diphenyl-chlor-phosphin und zweistündigem Erwärmen auf dem Wasserbad konnte kein Phosphin isoliert werden, das beim Dehydrieren ein EPR-Signal gab.

b) Über lithiumorganische Verbindungen [25]

In einem 250 ml Dreihalskolben wurden 45,5 ml einer 4,9 proz. Butyllithiumlösung vorgelegt. Dazu wurden unter Rühren bei Zimmertemperatur 5 g (0,017 Mol) 4-Brom-2,6-di-tert.-butyl-phenol in 55 ml Petroläther getropft, was einem Molverhältnis 2:1 entspricht. Sofort fiel ein weisser Niederschlag, der bei Tetrahydrofuran-Zugabe nur teilweise in Lösung ging. Nach 15-minütigem Rückflusskochen wurde auf 0° ab-

gekühlt und 3,9 g (0,017 Mol) Diphenyl-chlor-phosphin zugefügt. Nach einstündigem Kochen unter Rückfluss ergab die Hydrolyse und anschliessende Extraktion der organischen Schicht eine aus Äthanol blättchenförmig kristallisierende Substanz vom Schmp. 166-170°. Die Verbrennungsanalyse stimmte nicht annähernd mit der gesuchten Verbindung überein, worauf weitere Konstitutionsermittlungen unterlassen wurden.

c) Über 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl

In einem 250 ml Zweihalskolben mit Magnetrührer wurde zu einer Lösung von 1,3 g Diphenylphosphin in 30 ml Benzol eine 8,1 proz. Lösung von blauem Aroxyl bis zur Entfärbung zugegeben. Der Verbrauch von 22 ml dieser Lösung entspricht einem Molverhältnis von 1:1,3. Aus dem nach Abziehen des Benzols hinterbliebenen Rückstand konnten 400 mg reines 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenol und Tetra-phenyl-di-phosphin-dioxyd isoliert werden.

d) Über 4-Brom-2,4,6-tri-tert.-butyl-cyclohexadien(2,5)-on(1) und Diphenyl-phosphin-kalium

Zu einer vorgelegten Lösung von 3 g (0,014 Mol) Diphenyl-phosphin-kalium[28] in 100 ml abs. Dioxan wurde unter Rühren eine Lösung von 4 g (0,012 Mol) chinolidem Bromid gegeben. Die orange Lösung des Diphenyl-phosphin-kaliums wurde entfärbt und erwärmte sich. An der Eintropfstelle des chinoliden Bromids trat kurz die blaue Farbe des 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxyls auf. Das Reaktionsgemisch wurde zur Hydrolyse in Wasser gegossen, die benzolische Schicht abgetrennt und über Calciumchlorid getrocknet. Nach Abziehen des Benzols hinterblieb ein rotes Öl, aus dem 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenol vom Schmp. 122-127° mit Äthanol/Wasser kristallisiert werden konnte. Daneben erhielt man durch Kristallisieren aus Cyclohexan Tetra-phenyl-diphosphin-dioxyd vom Schmp. 172-174°.

e) Durch Isobutylierung nach Stroh [27]

Der Versuch, zu Diphenyl-(4-hydroxy-3,5-di-tert.-butyl-phenyl)-phosphin durch direkte Isobutylierung zu gelangen, führte über p-Anisyl-diphenyl-phosphin zum p-Hydroxy-phenyl-diphenyl-phosphonium-hydrobromid, das in einer Autoklavenreaktion isobutyliert werden sollte.

α) p-Anisyl-diphenyl-phosphin [51]

Aus 20 g (0,107 Mol) frisch destilliertem p-Bromanisol in 30 ml Tetrahydrofuran und 3,5 g Magnesium in 40 ml Tetrahydrofuran wurde eine Grignardlösung hergestellt. Nach einstündigem Rückflusskochen wurde auf Eisbadtemperatur abgekühlt, und unter Rühren wurden 21 g (0,095 Mol) Diphenyl-chlor-phosphin in 30 ml Tetrahydrofuran zugetropft. Nach nochmaligem, einstündigem Rückflusskochen wurde in Eiswasser gegossen und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Durch Stehenlassen an der Luft verdampfte das Tetrahydrofuran. Nach Aufnahme des Phosphins in Benzol wurde mit konz. Salzsäure mehrmals extrahiert, mit konz. Ammoniak neutralisiert, worauf Diphenyl-(p-anisyl)-phosphin auskristallisierte. Erhalten wurden 22 g, das sind 71 % d.Th.

β) (4-Hydroxy-phenyl)-diphenyl-phosphonium-hydrobromid

10 g (0,034 Mol) p-Anisyl-diphenyl-phosphin wurden vier Stunden unter Stickstoff in 25 ml 48 proz. Bromwasserstoffsäure gekocht. Dabei wurde das entstehende Methyl-bromid in einer Kühlfalle aufgefangen. Der beim Abkühlen kristallisierende Rückstand vom Schmp. 195-198° (Lit. 202,5-203,5°) wurde auf Ton gepresst und über Calciumchlorid getrocknet.

γ) Isobutylierungsversuch

4 g (0,011 Mol) (4-Hydroxy-phenyl)-diphenyl-phosphonium-hydrobromid wurden mit 0,01 g Aluminiumgries fein verrieben und in einen 50 ml Autoklaven mit Glaseinsatz gebracht. Der geschüttelte Autoklav wurde eine Stunde lang auf 250° erhitzt, auf -20° abgekühlt, geöffnet und mit 2,5 ml flüssigem Iso-

butylen beschickt. Beim erneuten Aufheizen entstand kein Druck, das zugegebene Isobutylen war vollkommen polymerisiert.

10. Diphenyl-(4-hydroxy-3,5-di-tert.-butyl-phenyl)-phosphin-Rohprodukt („Rohphosphin")

a) Nach der Vorschrift von Issleib [28]

Zur Herstellung von Diphenyl-phosphin-kalium wurden 15 g (0,057 Mol) Triphenylphosphin und 6 g (0,15 Mol) blankes metallisches Kalium in 150 ml abs. Dioxan 6 Stunden am Rückfluss gekocht. Die dunkelorange-farbene Lösung wurde warm durch eine G4-Fritte, die mit einer Schicht gereinigten Kieselgurs belegt war, in einen zweiten Kolben filtriert. Um Luftzutritt zu vermeiden, wurde die gesamte Apparatur schon vor Beginn der Reaktion zusammengebaut, so dass sie zur Filtration nur um eine Achse geschwenkt werden musste.

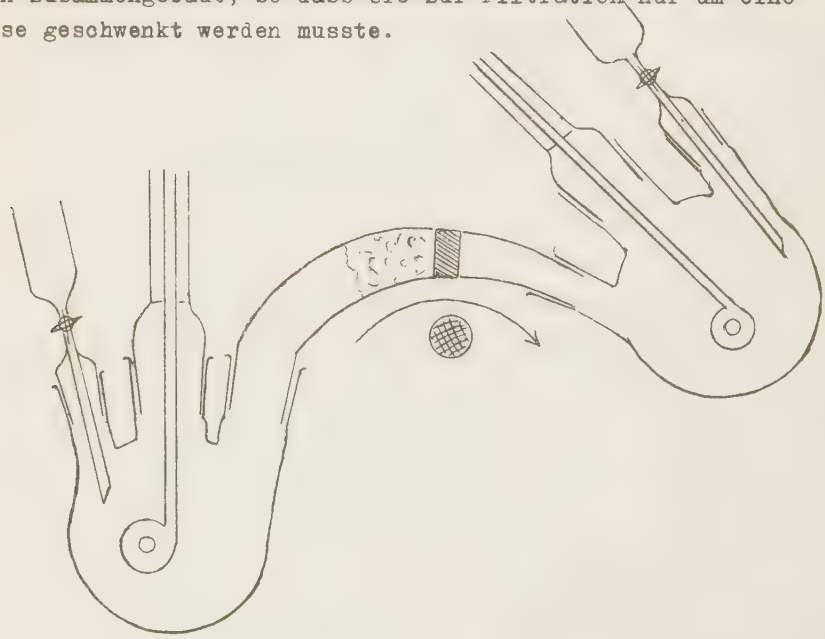


Abb.11. Apparatur zur Darstellung und Filtration von Diphenyl-phosphin-kalium

Das Filtrat, in dem $(C_6H_5)_2PK \cdot 2$ Dioxan beim Erkalten in Form orangeroter Kristalle ausfiel, wurde mit 4 g (0,014 Mol) 4-Brom-2,6-di-tert.-butyl-phenol in Substanz versetzt und bis zur Entfärbung gerührt. Nach ca. 40 Stunden wurde mit sauerstoffreiem Wasser hydrolysiert, und die wässrige Schicht nach Natriumchloridzugabe dreimal mit Benzol extrahiert. Aus der über Natriumsulfat getrockneten Lösung wurde zunächst Benzol bei Normaldruck, dann Diphenylphosphin im Hochvakuum (90-95°/ 0,001 mm Hg) abdestilliert. Der Destillationsrückstand enthielt neben Tetra-phenyl-diphosphin noch wenig Diphenylphosphin und etwa 0,5 g des gesuchten Phenolphosphins. Das entspricht einer Ausbeute von 2,5 % d.Th.

b) Analog einer Vorschrift von Kuchen[32)]

wurden 33 g (0,136 Mol) frisch destillierten Diphenyl-chlorphosphins[+)] in 300 ml abs. Dioxan gelöst. Dazu wurden 11 g blankes metallisches Kalium gegeben. In einem Ölbad wurde auf 70° erwärmt, wobei das Kalium eben schmolz, und unter sorgfältiger Einhaltung der Temperatur langsam gerührt. Nach zwei bis drei Stunden nahm die Lösung eine dunkelorangerote Farbe an, nach einer weiteren Stunde war das Kalium verbraucht und die Diphenyl-phosphin-kalium-Bildung beendet. Man liess auf 50° abkühlen und gab unter kräftigerem Rühren 24 g (0,072 Mol) 4-Jod-2,6-di-tert.-butyl-phenol [38)] zu. Nach 24- bis 30-stündigem Rühren bei 50° war die Lösung hellgelb. Zur Hydrolyse wurde sie vorsichtig mit 5 ml Äthanol, danach mit 200 ml sauerstoffreiem Wasser versetzt. Die wässrige Schicht wurde nach Zugabe von Natriumchlorid dreimal mit Benzol extrahiert. Sodann destillierte man die Lösungsmittel unter Normaldruck und anschliessend Diphenylphosphin im Hochvakuum ab. Der Destillationsrückstand enthielt noch 4-Jod-2,6-di-tert.-butylphenol und wenig Diphenylphosphin und 5-6 g des gesuchten „Rohphosphins", was einer Ausbeute von 9-11 % d.Th., bezogen auf Diphenyl-chlor-phosphin, entspricht.

+) Fa. Aldrich Chemical Co., Inc., Milwauke.

11. Diphenyl-(4-hydroxy-3,5-di-tert.-butyl-phenyl)-phosphinsulfid (X)

Das nach Vorschrift 10 b) erhaltene „Rohphosphin" wurde in 20 ml Benzol oder Schwefelkohlenstoff gelöst und unter Kühlung in einem kalten Wasserbad mit 0,7 g (0,02 Mol) Sulfur praecipitatus versetzt. Nach viertelstündigem Rückflusskochen wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand zweimal aus Äthanol umkristallisiert.
Ausbeute: 1 g X; das sind 1,6 % d.Th. X kristallisiert in farblosen hexagonalen Täfelchen vom Schmp. 176,5-177,5°.
IR-Spektrum (KBr): OH: 3640 cm^{-1}; P=S: 638 cm^{-1}.

4,782 mg Subst.: 12,97 mg CO_2, 3,13 mg H_2O

5,240 mg Subst.: 1,22 ccm n/50 Jod

12,226 mg Subst.: 58,75 mg Phos.Am.Molybd.

$C_{26}H_{31}OPS$ (422,53)

Ber.	C	74,00	H	7,40	P	7,33	S	7,60
Gef.	C	74,02	H	7,32	P	7,23	S	7,46

Mol.-Gewicht (nach Beckmann in Benzol) 420 .

Zerewitinoff-Bestimmung: 205,7 mg Subst.: 13,6 ml CH_4 (22°C, 735,8 Torr), das sind unter Normalbed.: 12,18 ml CH_4. Berechnet für 1 aktiven Wasserstoff: 10,92 ml CH_4.

12. Diphenyl-(4-hydroxy-3,5-di-tert.-butyl-phenyl)-phosphinoxyd (XII)

Nach Vorschrift 10 b) gewonnenes „Rohphosphin" wurde in Eisessig gelöst und mit 40 proz. Peressigsäure bis zum geringen Überschuss versetzt (Prüfung mit Kalium-jodid-Stärkepapier). Bei 50°/12 mm Hg wurde der Eisessig abgezogen, der Rückstand zweimal mit 20 ccm Toluol versetzt und ebenfalls bei 50°/12 mm abgezogen. Der hinterbliebene Kristallbrei wurde mit Benzol bis zur Entfernung des roten 3,3',5,5'-Tetra-tert.-butyl-diphenochinons digeriert. Die gelben Kristalle wurden zweimal

aus wasserhaltigem Methanol umkristallisiert. Man erhielt durchsichtige Rhomboeder vom Schmp. 206-207°.
Ausbeute: 1,2 g XII; das sind 2 % d.Th.

4,557 mg Subst.: 12,89 mg CO_2, 2,97 mg H_2O

10,30 mg Subst.: 54,82 mg Phos.Am.Molybd.

$C_{26}H_{31}O_2P$ (406,47)

Ber.	C	76,91	H	7,70	P 7,62
Gef.	C	77,19	H	7,29	P 7,73

Mol.-Gewicht (nach Rast in Campher) 446 .

13. Diphenyl-(4-hydroxy-3,5-di-tert.-butyl-phenyl)-äthyl-phosphonium-fluoroborat (XIII)

Das nach Vorschrift 10b) hergestellte „Rohphosphin" wurde in Methylenchlorid gelöst und mit einem Überschuss (5 g) Triäthyl-oxonium-fluoroborat versetzt. Nach Stehen über Nacht wurde das Methylenchlorid abgezogen. Der völlig kristalline Rückstand wurde in Äthanol aufgenommen und mit abs. Äther verdünnt. Dabei fiel ein Öl aus. Nach zweitägigem Stehenlassen im Eisschrank bildeten sich aus dem Äthanol/Äther-Gemisch farblose Kristalle. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol/Äther haben die so gereinigten Kristalle einen Schmelzpunkt von 201,5-202,5°.
Ausbeute: 0,5 g XIII; das sind 0,67 % d.Th., bezogen auf eingesetztes Diphenyl-chlor-phosphin.
IR-Spektrum (KBr): OH: 3640 cm^{-1}.

4,929 mg Subst.: 12,010 mg CO_2, 3,110 mg H_2O

24,00 mg Subst.: 104,90 mg Phos.Am.Molybd.

$C_{28}H_{36}OPBF_4$ (504,34)

Ber.	C	66,72	H	6,80	P 6,14
Gef.	C	66,48	H	7,06	P 6,35

Nach 14-tägigem Stehen kristallisierte auch das bei Ätherzugabe zur Äthanollösung zunächst ausgefallene Öl. Zweimaliges Umkristallisieren aus abs. Äthanol lieferte farblose, lange Nadeln vom Schmp. 136-137°. Es handelte sich nach der Analyse um Diphenyl-diäthyl-phosphonium-fluoroborat, entstanden aus dem im „Rohphosphin" anwesenden Diphenylphosphin.
Ausbeute: 200 mg.

4,154 mg Subst.: 8,82 mg CO_2, 2,12 mg H_2O

17,901 mg Subst.: 117,70 mg Phos.Am.Molybd.

$C_{16}G_{20}PBF_4$ (329,6)

Ber.	C	58,23	H	6,11	P 9,38
Gef.	C	57,94	H	5,71	P 9,55

14. Diphenyl-(hydroxymethyl)-(4-hydroxy-3,5-di-tert.-butyl-phenyl)-phosphonium-chlorid (XI)

Nach Vorschrift 10 b) gewonnenes „Rohphosphin" wurde mit 3,5 g 35 proz., wässrigem Formaldehyd, sowie 3,5 g 38 proz. Salzsäure und 7 g Wasser versetzt und 2-3 Stunden bei 50°C geschüttelt. Der dicke, ölige Rückstand setzte sich dabei langsam um, während das entstandene Phosphoniumsalz XI als weisser Niederschlag ausfiel. Es wurde auf einer Fritte abgesaugt und auf Ton abgepresst. Zur Entfernung von mitausgefallenem 4-Jod-2,6-di-tert.-butyl-phenol digerierte man das trockene Pulver mit Benzol. Darauf wurde es in 30 ml Äthanol gelöst, filtriert und mit 150 ml Äther verdünnt. Über Nacht kristallisierten im Eisschrank farblose Kristalle, die nochmals aus Äthanol/Äther umkristallisiert wurden und dann einen Zersetzungspunkt von 215-217° hatten.
Ausbeute: 3 g XI; das sind 4,4 % d.Th., bezogen auf Diphenylchlor-phosphin.
IR-Spektrum: Breite OH-Bande zwischen 2,75 und 3,1 μ .

4,577 mg Subst.: 11,92 mg CO_2, 3,12 mg H_2O

11,01 mg Subst.: 50,87 mg Phos.Am.Molybd.

17,78 mg Subst.: 1,92 ccm n/50 $AgNO_3$

$C_{27}H_{34}O_2PCl$ (456,96)

Ber.	C	70,96	H	7,50	P	6,77	Cl 7,76
Gef.	C	71,07	H	7,63	P	6,71	Cl 7,67

15. Diphenyl-(4-hydroxy-3,5-di-tert.-butyl-phenyl)-phosphin (VIII)

1,2 g (0,0026 Mol) XI wurden in einen Stickstofftrichter gebracht und mit 2 ml n/10 Natronlauge und 10 ml über Stickstoff destilliertem Benzol solange geschüttelt, bis alle Kristalle in Lösung gegangen sind. Die wässrige Schicht wird abgelassen, die benzolische einmal mit sauerstoffreiem Wasser gewaschen. Die so erhaltene benzolische Lösung enthält 1 g reines VIII. Für bestimmte Umsetzungen wird die Lösung noch über Natriumsulfat getrocknet.

16. Tetra-phenyl-äthylen-diphosphin (IX)

Nach einer Vorschrift von Issleib[29] wurde IX aus Diphenyl-phosphin-kalium und 1,2-Dichlor-äthan dargestellt. Das erhaltene Rohprodukt war jedoch nicht, wie in der genannten Vorschrift angegeben, aus Cyclohexan zu schmelzpunktsreinem IX umzukristallisieren. Mehrmaliges Umlösen dagegen aus Äthanol lieferte einen Schmp. von 137-138° (Lit. 159-161°! vgl. S.26).

4,804 mg Subst.: 13,790 mg CO_2, 2,500 mg H_2O

8,414 mg Subst.: 88,410 mg Phos.Am.Molybd.

$C_{26}H_{24}P_2$ (398,40)

Ber.	C	78,46	H	6,08	P	15,55
Gef.	C	78,31	H	5,83	P	15,26

Mol.-Gewicht (nach Beckmann in Benzol) 376 .

B. Darstellung anorganischer Oxydationsmittel

1. Aktives Bleidioxyd

Das Bleidioxyd wurde nach einer Vorschrift von Doering[52] aus Bleitetraacetat mittels Natronlauge und Calciumhypochlorit dargestellt.

2. Chlortetroxyd

Chlortetroxyd wurde nach einer Vorschrift von Weitz[53] dargestellt. Die Phosphine wurden zusammen mit Jod in Tetrahydrofuran gelöst. Zu der Lösung tropfte man unter Eiskühlung eine Silberperchloratlösung.

3. Dipyridin-CerIV-hexachlorid

Eine Vorschrift von Koppel[54] wurde in abgeänderter Form zur Darstellung des Dipyridin-CerIV-hexachlorids angewandt: Käufliches Cerdioxyd wurde in einem 1-Literkolben in abs. Methanol unter kräftigem Rühren mit Salzsäuregas behandelt. Nach zwei Tagen war alles Cerdioxyd gelöst. Dazu gab man die berechnete Menge frisch bereiteter Pyridin-hydrochlorid-Lösung, wobei sofort ein gelber Niederschlag ausfiel, der durch Zugabe von Äther vervollständigt wurde. Er wurde abgesaugt, mit Äther gewaschen und über konz. Schwefelsäure das in nahezu quantitativer Ausbeute und in Form eines gelben Kristallpulvers erhaltene Dipyridin-CerIV-hexachlorid getrocknet.

C. Darstellung einiger Ausgangsprodukte

1. Tetra-cyano-äthylen

a) Malonitril-Kaliumbromid-Komplex

Die Vorstufe des Tetra-cyano-äthylens, ein in Form eines Kaliumbromid-Komplexes stabilisiertes Dibrom-malodinitril wurde nach einer Vorschrift von Ramberg[55] dargestellt.

b) Tetra-cyano-äthylen

Nach der Vorschrift von Cairns[56] wurde Tetra-cyano-äthylen aus vorstehendem Dibrom-malodinitril und Kupferpulver hergestellt.

2. 4-Jod-2,6-di-tert.-butyl-phenol

Nach einer Vorschrift von E.Müller u. Mitarb.[38] wurden 20,6 g (0,1 Mol) 2,6-Di-tert.-butyl-phenol in 100 ml abs. Dioxan gelöst. Dazu fügte man in einem Guss eine Lösung von 16,5 g (0,1 Mol) Jodmonochlorid in 50 ml abs. Dioxan. Die rotbraune Lösung liess man bei 0° über Nacht stehen. Dabei kristallisierte ein Teil des Reaktionsproduktes aus, der Rest wurde durch Wasserzugabe zur Abscheidung gebracht. Die breiige Masse wurde abfiltriert und zur Entfernung von überschüssigem Jod mit Sulfitlösung und anschliessend mit Wasser gewaschen. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol erhielt man hellgelbe Kristalle vom Schmp. 76,5-78,5°.
Ausbeute: 22 g; das sind 66 % d.Th.

Nach mehrtägigem Stehen über konz. Schwefelsäure im Vakuumexsikkator hatte das Jodphenol einen Schmp. von 88-89°. Dieser änderte sich auch durch weiteres Umkristallisieren aus Äthanol und durch Destillieren im Hochvakuum nicht. Offenbar wurde durch die Schwefelsäure eine Verunreinigung entfernt, die zunächst eine Schmelzpunktsdepression verursacht hatte. Eine Umlagerung war nicht eingetreten, wie die daraus synthetisier-

ten Phosphine zeigten. Die Verbrennungsanalyse entsprach dem 4-Jod-2,6-di-tert.-butyl-phenol.

5,102 mg Subst.: 9,510 mg CO_2, 2,820 mg H_2O

9,413 mg Subst.: 6,760 mg AgJ

$C_{14}H_{21}JO$ (332,2)

Ber.	C	50,64	H	6,38	J 38,23
Gef.	C	50,87	H	6,19	J 38,81

3. 4-Brom-2,6-di-tert.-butyl-phenol

Nach einer Vorschrift von E.Müller u. Mitarb.[38] wird 4-Brom-2,6-di-tert.-butyl-phenol durch direkte Bromierung von 2,6-Di-tert.-butyl-phenol dargestellt.

4. Darstellungsversuch von 4-Phenoxy-2,6-di-tert.-butyl-phenol

2,9 g (0,075 Mol) blankes, metallisches Kalium wurden unter Stickstoff in 150 ml abs. Dioxan suspendiert, dazu unter Rühren 7,2 g (0,075 Mol) Phenol in 20 ml Dioxan zugetropft und allmählich auf 70° erwärmt. Gegen Ende der Reaktion fiel das Phenolat aus. Zur gerührten Suspension wurden 8 g (0,024 Mol) 4-Jod-2,6-di-tert.-butyl-phenol bei 10° zugegeben. Bei langsamem Erwärmen auf 90° färbte sich die Lösung rot. Nach Hydrolyse mit Äthanol und Wasser wurde mit Benzol extrahiert. Die rote Benzolschicht wurde mehrmals mit 10 proz. Natronlauge geschüttelt, getrocknet und auf eine Säule mit basischem Aluminiumoxyd gegeben. Es konnten 4 g (81 % d.Th.) 3,3',5,5'-Tetra-tert.-butyl-diphenochinon vom Schmp. 240-242° isoliert werden.

Wie das im EPR-Spektrum gefundene Triplett zeigte, enthielt die Diphenochinon-Lösung wahrscheinlich geringe Mengen des gesuchten Produkts, die nicht isoliert werden konnten.

D. Darstellung der Radikale

1. Oxydation mit Bleidioxyd

Ungefähr 5 mg Phosphin wurden mittels eines Abfülltrichters unter strömendem Stickstoff in ein EPR-Messröhrchen gefüllt. Dazu wurden 10-20 mg aktives Bleidioxyd und 0,5 ml Benzol bzw. Methylenchlorid gegeben. Das Messrohr wurde zugeschmolzen. Durch kräftiges Schütteln erfolgte die Dehydrierung. Zu vergleichenden Messungen wurden Phosphinlösungen bestimmter Molarität eingefüllt.

2. Oxydation mit Pyridin-CerIV-hexachlorid

In einem 250 ml Dreihalskolben wurden 200 mg Phosphin in abs. Methanol gelöst. Die magnetisch gerührte Lösung wurde portionsweise mit dem Cer-Komplex versetzt, bis gerade keine Entfärbung mehr eintrat. Danach wurde in ein Messröhrchen abgefüllt.

3. Oxydation mit Chlortetroxyd

Chlortetroxyd wurde in Gegenwart des betreffenden Phosphins aus Silberperchlorat und Jod, wie Seite 72 beschrieben, dargestellt. Die Lösung wurde in ein Messröhrchen abgefüllt.

4. Oxydation mit Radikalen

In einem 100 ml Zweihalskolben wurde eine Phosphinlösung hergestellt. Dazu wurde bei magnetischer Rührung die Radikallösung aus einer Phenyllithium-Bürette getropft. Feste Dimere, Chinonmethide oder symmetrisches Trinitrobenzol konnten auch in Substanz zur Phosphinlösung gegeben werden. Das Reaktionsprodukt füllte man zur Messung in ein EPR-Röhrchen ab.

5. Oxydation mit p-Benzochinonen und Tetra-cyano-äthylen

Zur Umsetzung der Phosphine mit p-Benzochinon, Chloranil, Fluoranil und Tetra-cyano-äthylen verfuhr man nach der „Schlenkrohr-Methode": 100-200 mg des in 10 ml abs. Benzol oder Tetrahydrofuran gelösten Phosphins wurden in den einen Schenkel eines kleinen, mit Stickstoff gefüllten Doppelschlenkrohrs gebracht. In den anderen Schenkel wurde eine zum Phosphin äquimolare Menge in abs. Benzol oder Tetrahydrofuran gelösten Chinons bzw. Tetra-cyano-äthylens gefüllt. Danach wurde das Schlenkrohr, an das ein EPR-Messröhrchen angesetzt war, zugeschmolzen. Erst kurz vor der Messung vereinigte man die beiden Komponenten durch Schütteln. Auf diese Weise konnte schon 20 Sekunden nach Reaktionsbeginn das Radikal gemessen werden.

6. Oxydation mit p-Benzochinonen bei sehr kurzlebigen Radikalen

Triäthylphosphin reagiert mit Chloranil so schnell, dass der auftretende Paramagnetismus innerhalb weniger Sekunden wieder verschwindet. Die „Schlenkrohrmethode" muss in diesem Falle durch die sogenannte „Durchfluss-Methode" ersetzt werden: Sowohl vom Phosphin als auch vom Oxydationsmittel wurden je 200 ml äquimolare Lösungen hergestellt. Am Resonanztopf des EPR-Apparates befestigte man ein Messrohr, das an der Vorderseite mit drei Schlifföffnungen versehen war. Das Messrohr und die Ansätze konnten zum Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluss mit Stickstoff gespült werden. Die beiden Reaktionslösungen wurden zum Messrohr geführt und unmittelbar vor der Messstelle vereinigt. Die vermischten Lösungen flossen am hinteren Ende des Rohres ab. Die genaue Regulierung der Zuflussgeschwindigkeiten aus den beiden Vorratsgefässen ermöglichte eine gleichmässige Durchmischung der Lösungen. Zudem konnte durch diese Feinregulierung der Zeitpunkt, an dem nach dem Mischen beider Lösungen gemessen werden sollte, variiert werden.

7. Dehydrierung mit alkalischer Kalium-hexa-cyanoferrat(III)-Lösung

a) Verhältnismässig beständige Radikale

500 mg Phosphin-phenol wurden mit 50 ml thiophenfreiem Benzol oder mit Methylenchlorid zusammen in einen Stickstofftrichter gefüllt. Dazu gab man eine mit sauerstoffreiem Wasser frisch hergestellte 4 n Natronlauge und 2 g Kaliumhexacyanoferrat(III). Das Gemisch wurde 45 Minuten geschüttelt. Nach Abtrennen der wässrigen Schicht wurde die organische Phase dreimal mit sauerstoffreiem Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und in eine Phenyllithium-Bürette gefüllt.

b) Dehydrierung zum „roten Phosphorradikal"

10-20 mg des Phosphoniumsalzes XI wurden in ein EPR-Messröhrchen gefüllt und mit 0,5 ml Benzol überschichtet. Dazu gab man vorsichtig 0,3 ml 4 n natronalkalische Kalium-hexacyanoferrat(III)-Lösung. Das Phosphoniumsalz setzte sich in die Phasengrenzfläche. Das abgeschmolzene Rohr wurde direkt vor der Messung drei bis vier mal langsam geschüttelt, die wässrige Phase dann möglichst vollständig in den unteren Teil des Röhrchens gestossen. In der Benzolschicht zurückbleibende Wassertropfen störten die Messung.

8. Darstellung des dimeren Radikals XX nach der etwas modifizierten Methode der „oxydativen Fällung"

0,5 g Phosphinoxyd-phenol XII wurden in 20 ml Methanol zusammen mit 2 g Kaliumhydroxyd gelöst. Die im Eisbad gekühlte Lösung wurde mit 100 ml Wasser verdünnt. Dazu tropfte man unter intensivem Rühren eine gesättigte Lösung von Kalium-hexacyanoferrat(III) in Wasser. Es schied sich ein hellgrünes Pulver ab, das auf einer G_3-Fritte abgesaugt und mit 250 ml destilliertem Wasser gewaschen wurde. Das im Vakuumexsikkator über konz. Schwefelsäure getrocknete, feinkristalline Pulver schmolz ungenau unter Zersetzung bei ca. 80°.

Ausbeute: quantitativ.
IR-Spektrum (KBr): chinolide Banden: 1640 und 1620 cm^{-1}

4,657 mg Subst.: 13,010 mg CO_2, 3,100 mg H_2O

6,943 mg Subst.: 35,21 mg Phos.Am.Molybd.

$C_{52}H_{29}O_4P_2$ (810,0)

Ber.	C	77,00	H	7,46	P 7,64
Gef.	C	76,22	H	7,45	P 7,36

E. Eigenschaften der Radikale

1. Darstellung des Addukts XV nach modifizierter „oxydativer Fällung" [21]

0,5 g Phosphinsulfid X wurden in 30 ml Methanol, das 2 g Kaliumhydroxyd enthielt, gelöst. Unter kräftigem Rühren und bei Kühlung im Eisbad wurde mit 30 ml Wasser verdünnt. Bei weiterer Verdünnung mit Wasser fiel X wieder aus, was also vermieden werden musste. Man tropfte langsam eine gesättigte, wässrige Lösung von 3 g Kalium-hexa-cyanoferrat(III) zu. Es fiel ein dunkelgrüner Niederschlag, der abgenutscht und mit 250 ml Wasser gewaschen wurde. Beim Trocknen auf Ton an der Luft erhielt man das gelbe, feinkristalline Pulver XV.
IR-Spektrum (KBr): chinolide Banden: 1670 und 1645 com^{-1}; P=S: 638 cm^{-1}.

2. Darstellung des Adduktes XXI

406 mg Phosphinoxyd XII wurden in 20 ml Methylenchlorid gelöst und unter Rühren mit 530 mg dimerem Pentachlorphenoxyl versetzt, was einem molaren Verhältnis 1:1 entsprach. Nach zweistündigem Stehen liess man das Lösungsmittel verdunsten. Es hinterblieb eine harte, glasige Masse, die sternförmige Kristalle bildete. Sie wurde durch kurzes Erhitzen in abs. Methanol gelöst. Beim Erkalten bildeten sich durchsichtige,

breite Blättchen vom Zersetzungspunkt 118-120°.
IR-Spektrum (KBr): OH: 3640-3150 cm^{-1}; P=O: 1170 cm^{-1}

4,868 mg Subst.: 7,720 mg CO_2, 1,140 mg H_2O

10,390 mg Subst.: 19,160 mg Phos.Am.Molybd.

9,510 mg Subst.: 16,830 mg AgCl

$C_{44}H_{30}PO_5Cl_{15}$ (1201,49)

Ber.	C	44,00	H	2,51	P	2,58	Cl 44,2
Gef.	C	43,28	H	2,62	P	2,68	Cl 43,74

3. Titration frisch bereiteter Radikallösungen

In einem 200 ml Weithals-Erlenmeyer-Kolben wurde 1 g Natriumjodid in 20 ml Eisessig gelöst. Nach Zugabe einiger Stückchen Trockeneis wurden 20 ml einer nach Vorschrift 7 a) (S.77) hergestellten, benzolischen Radikallösung rasch hinzugefügt. Die infolge Jodabscheidung rot gefärbte Lösung wurde mit 100 ml Wasser verdünnt und nach Zutropfen von 0,5 ml Stärkelösung mit n/10 Natriumthiosulfat-Lösung titriert.

4. Titration von XX

300 mg des Dimeren XX wurden in einem 200 ccm Stickstofftrichter in 50 ml Benzol gelöst. Nach 45 Minuten wurde eine Lösung von 1 g Natriumjodid in 20 ml Eisessig zugegeben. Nach kräftigem Schütteln verdünnte man mit 100 ml sauerstoffreiem Wasser, versetzte mit 0,5 ml frisch bereiteter Stärkelösung und titrierte das ausgeschiedene Jod mit n/10 Thiosulfat. Nach einiger Zeit nahm die sich abscheidende Benzolschicht wieder die grüne Farbe des Radikals XIX an. Selbst durch starkes Schütteln wurde kein weiteres Jod aus der verdünnten, wässrigen, noch Natriumjodid enthaltenden Titrierlösung ausgeschieden. Die wässrige Phase wurde deshalb abgelassen und nach weiteren 45 Minuten erneut mit Natriumjodid/Eisessig versetzt und wie beschrieben titriert. Nach insgesamt dreimaliger Titration wurde kein Radikal XIX mehr durch Dissoziation nachgebildet.

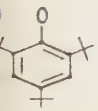
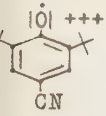
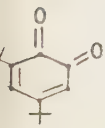
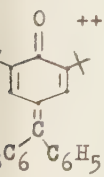
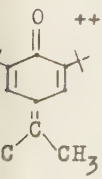
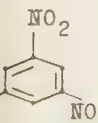
F. EPR-Messungen

Die EPR-Messungen wurden mit einem Varian Apparat von Herrn Dipl.-Physiker Dr. K.Scheffler und Fräulein U.Neder in dankenswerter Weise durchgeführt. Herrn Dr. Scheffler verdanke ich auch die Ermittlung der Kopplungsparameter und der Radikalgehalte.

1. Zu Tabelle 1

Die mit Radikalen und Chinonmethiden, sowie mit anorganischen Oxydationsmitteln behandelten Phosphine, die durchweg kein EPR-Signal brachten, sind in Tab.1 zusammengestellt. Die Dehydrierungsversuche erfolgten nach den auf Seite 75 beschriebenen Methoden.

Tabelle 1

Oxydations-Mittel	$(C_6H_5)_3P$	$(CH_3O\text{-}C_6H_4)_3P$	$(C_6H_5)_3P$ (OCH$_3$)	$[(CH_3)_2N\text{-}C_6H_4]_3P$	$(C_6H_5\text{-}C_6H_5)_3P$
PbO_2	keine Reaktion				
ClO_4	farbloser Niederschlag kein Paramagnetismus		-	-	keine Reaktion
$(Py)_2CeCl_6$	Phosphinoxydbildung kein Paramagnetismus		-	-	-
	keine Reaktion	keine Reaktion	-	-	keine Reaktion
 +++)	keine Reaktion	keine Reaktion	-	-	-
	keine Reaktion	keine Reaktion	-	-	-
 ++)	keine Reaktion	keine Reaktion	keine Reaktion	-	-
 ++)	keine Reaktion	keine Reaktion	keine Reaktion	-	-
	Gelb-färbung kein Paramagnetismus	Rosa-färbung	-	-	-

+) Das o-Benzochinon wurde mir von Herrn Dipl.Chem. Dr. F.Günter,

++) das dimere Radikal von Herrn Dipl.Chem. Dr. A.Rieker,

+++) die beiden Chinonmethide wurden mir von Herrn Dipl.Chem. U.Heilmann zur Verfügung gestellt.

2. Zu Tabelle 2

Tabelle 2 unterrichtet über die Linienzahlen und Linienabstände der EPR-Spektren, sowie über die farblichen Veränderungen bei den Umsetzungen der Phosphine mit p-Benzochinonen und Tetracyanoäthylen. Die Reaktionen erfolgten nach Vorschrift 5. und 6. Seite 76.

Tabelle 2

Phosphine	Chloranil a) Linienabstand [Gauss]	Chloranil a) Radikalgehalt %	Chloranil a) Linienzahl u. Farbe	Fluoranil b) Linienzahl u. Farbe	p-Benzochi c) Linienzahl u. Farbe
1) $(C_6H_5)_3P$	2,25	0,5	2 rot	9 grün	10 schwach r
2) $(CH_3O\text{-}C_6H_4)_3P$	2,6	4,3	2 rot	8-10 rotgelb → braun	-
3) $[(CH_3)_2N\text{-}C_6H_4]_3P$	2,5	0,3	2 rot	6-7 grün	-
4) $(C_6H_5)_2P$-(2,6-dimethyl-4-OH-phenyl)	2,8	-	2 rot	-	-
5) $(2\text{-}OCH_3\text{-}C_6H_4)_3P$	-	1,3	1 hellgrün → schwarz	zuerst 4, dann 3	-
6) $(2\text{-}CH_3\text{-}C_6H_4)_3P$	-	-	1	-	-
7) $(C_2H_5)_3P$	-	-	3 dunkelrot → schwarz	--	-

3. Radikalnachweis beim Auflösen von XV

In ein EPR-Messrohr wurde 1 ml abs. Benzol eingefüllt und darin völlig eingefroren. Darüber schichtete man 10 mg der Verbindung XV, schmolz das Rohr ab und liess die Probe im EPR-Apparat auftauen. Dabei wurde unmittelbar beim Lösen von XV ein intensives EPR-Signal von drei Linien mit einer Metaprotonenaufspaltung von 1,2 Gauss beobachtet. Die beiden Phosphortripletts traten nicht auf.

4. Dissoziation des Radikal-Dimeren XX

4 mg der nach Vorschrift D 8. (S.77) hergestellten Verbindung XX wurden in ein EPR-Messrohr genau eingewogen, rasch mit 1 ml abs. Benzol versetzt (das ist eine 10^{-2} molare Lösung). Das abgeschmolzene Messrohr wurde sofort in den EPR-Apparat gebracht. Abb.12 zeigt die Dissoziation des Dimeren XX, wie sie im EPR-Apparat registriert wurde.

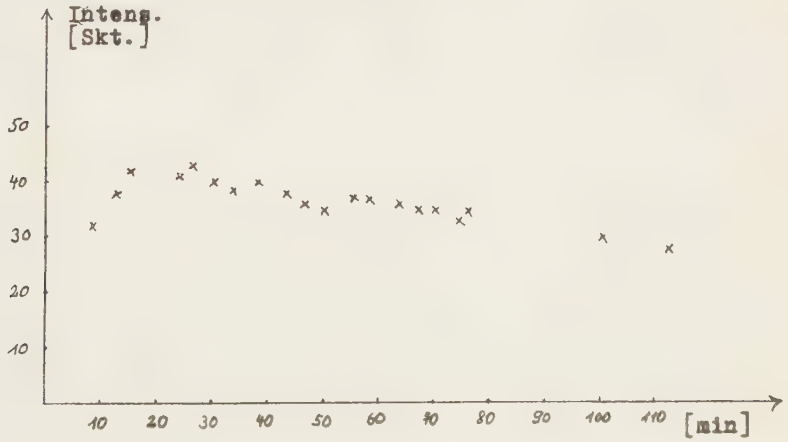


Abb.12. Dissoziationsverlauf von XX

G. Übersicht über die IR-Spektren

In Tabelle 6 sind die Wellenzahlen der wichtigsten Banden der auf den Seiten 85 und 86 abgebildeten IR-Spektren zusammengestellt.

Tabelle 6

	Abb.	OH .	P=S	Chinolide
Diphenyl-(4-hydroxy-3,5-di-tert.-butyl-phenyl)-phosphinsulfid X	13	3640	638	
Dimere Verbindung XV des „blauen Phosphorradikals"	14			1670, 1645
			P=O	
Diphenyl-(4-hydroxy-3,5-di-tert.-butyl-phenyl)-phosphinoxyd XII	15	3640 bis 3150	1170	
Dimeres XX des „grünen Phosphorradikals"	16		1195	1640, 1620
Diphenyl-äthyl-(4-hydroxy-3,5-di-tert.-butyl-phenyl)-phosphonium-fluoroborat XIII	17	3520		

Abb.13. IR-Spektrum von X

Abb.14. IR-Spektrum von XV

Abb.15. IR-Spektrum von XII

Abb.16. IR-Spektrum vom XX

Abb.17. IR-Spektrum von XIII

Literaturverzeichnis

1) Ch.Walling and R.Rabinowitz, J.Amer.chem.Soc. 81,1243(1959)
Ch.Walling, O.H.Basedow and E.S.Savas, J.Amer.chem.Soc. 82, 2181 (1960)

2) J.I.G.Cadogan and W.R.Foster, J.chem.Soc. [London] 1961, 3071

3) J.Pellon, J.Amer.chem.Soc. 83, 1915 (1961)

4) E.K.Fields and R.J.Rolih, Chem.and Ind. 1960, 999

5) G.Wittig und M.Rieber, Liebigs Ann.Chem. 562, 187 (1949)

6) O.Neunhoeffer, L.Lamza und G.Tomaschewsli, Naturwissenschaften 48, 477 (1961)

7) F.Ramirez and N. McKelvie, J.Amer.chem.Soc. 79, 5829 (1957)

8) F.Hein, H.Plust und H.Pohlemann, Z.anorg.allg.Chem. 272, 25 (1953)

9) F.Ramirez and S.Dershowitz, J.Amer.chem.Soc. 78,5614 (1956)

10) K.H.Hausser, Naturwissenschaften 46, 597 (1959)

11) D.H.Anderson, P.J.Frank and H.S.Gutowsky, J.chem.Physics 32, 196 (1960)

12) B.Venkataraman and G.K.Fraenkel, J.Amer.chem.Soc. 77, 2707 (1955)

13) H.Kainer, D.Bijl und A.C.Rose-Innes, Naturwissenschaftem 41, 303 (1954)

14) D.Bijl, H.Kainer and A.C.Rose-Innes, J.chem.Physics 30, 765 (1959)

15) Y.Matsunaga and C.A. McDowell, Nature [London] 185, 916 (1960)

16) Vgl. vielmehr G.Briegleb, Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1961

17) L.Horner und P.Beck, Chem.Ber. 93, 1371 (1960)

18) A.Michaelis, Liebigs Ann.Chem. 315, 61 (1901)

19) E.Müller, R.Mayer, U.Heilmann und K.Scheffler, Liebigs Ann.Chem. 645, 66 (1961)

20) E.Müller, A.Schick und K.Scheffler, Chem.Ber. 92,474 (1959)

21) E.Müller, A.Rieker, K.Ley, R.Mayer und K.Scheffler, Chem.Ber. 92, 2278 (1959)

22) E.Müller, H.B.Stegmann und K.Scheffler, Liebigs Ann.Chem. 645, 79 (1961)

23) E.Müller, H.B.Stegmann und K.Scheffler, Liebigs Ann.Chem. Im Druck

24 G.M.Kosolapoff, Organophosphorus compounds, John Wiley and Sons, Inc., New York, London, 1950, p.1o f.

25) a) G.Wittig, U.Pockels und H.Dröge, Ber.dtsch.chem.Ges. 71, 1903 (1938)

b) G.Wittig, Angew.Chem. 66, 10 (1954)

c) H.Gilman, W.Langham and A.L.Jacoby, J.Amer.chem.Soc. 61, 106 (1939)

d) R.G.Jones and H.Gilman, Organ.Reactions, Vol.VI. p. 339 ff

26) a) E.Müller und K.Ley, Chem.Ber. 88, 601 (1955)

b) E.Müller, K.Ley und W.Schmidhuber, Chem.Ber. 89, 1738 (1956)

27) H.Stroh, R.Seydel und W.Hahn, Angew.Chem. 69, 704 (1957)

28) K.Issleib und Tzschach, Chem.Ber. 92, 1118 (1959)

29) K.Issleib und D.W.Müller, Chem.Ber. 92, 3175 (1959)

30) G.Peters, J.Amer.chem.Soc. 82, 4751 (1960)

31) L.C.Thomas and R.A.Chittenden, Chem.and Ind. 1961, 1913

32) W.Mochen und H.Buchwald, Chem.Ber. 91, 227 (1958)

33) H.Hietergall und B.Langenfeld, Chem.Ber. 95, 64 (1962)

34) a) A.J.Speziale, G.J.Marco and L.W.Ratts, J.Amer.chem. Soc. 82, 1260 (1960)

b) V.Franzen, Angew.Chem. 72, 566 (1960)

c) V.Franzen und H.Wittig, Angew.Chem. 70, 417 (1960)

d) V.Franzen, Angew.Chem. 71, 580 (1959)

35) a) F.Ramirez and S.Dershowitz, J.org.Chemistry 24, 704 (1959)

b) M.Halman and S.Pinchas, J.chem.Soc. [London] 1958, 3240

36) E.Müller, K.Ley, K.Scheffler und R.Mayer, Chem.Ber. 91, 2682 (1958)

37) K.Scheffler, Z.Elektrochem., Ber.Bunsenges.physik.Chem. 65, 439 (1961)

38) K.Ley, E.Müller, R.Mayer und K.Scheffler, Chem.Ber. 91, 2670 (1958)
39) J.R.van Wazer, Phosphorus and its Compounds, Interscience Publishers, Inc., New York, London (1958), Vol.I, a) p.78; b) p.74
40) L.Horner, H.Hoffmann, H.G.Wippel und G.Hassel, Chem.Ber. 91, 52 (1958)
41) E.Müller, A.Rieker, R.Mayer und K.Scheffler, Liebigs Ann. Chem. 645, 36 (1961)
42) F.G.Mann and E.J.Chaplin, J.Chem.Soc. [London] 1937, 527
43) G.Schultz, Liebigs Ann.Chem. 174, 209 (1874)
44) E.E.Slosson, J.Amer.chem.Soc. 29, 302 (1903)
45) D.E.Worrall, J.Amer.chem.Soc. 52, 2934 (1930)
46) H.Hibbert, Ber.dtsch.Chem.Ges. 39, 161 (1906)
47) W.A.Higgins, P.W.Vogel and W.G.Graig, J.Amer.chem.Soc. 77, 1865 (1955)
48) C.Stuebe, W.M.LeSuer and G.R.Norman, J.Amer.chem.Soc. 77, 3527 (1955)
49) E.Y.Spencer and G.F.Wright, Can.J.Research 24B, 204 (1946)
50) St.Goldschmidt und K.Renn, Ber.dtsch.chem.Ges. 55, 639 (1922)
51) A.E.Senear, W.Valient and J.Wirth, J.org.Chemistry 25, 2001 (1960)
52) W.von E.Doering and M.Finkelstein, J.org.Chemistry 23, 141 (1958)
53) E.Meitz und H.W.Schwechten, Ber.dtsch.chem.Ges. 59, 2307 (1926)
54) J.Koppel, Z.anorg.allg.Chem. 18, 306 (1898)
55) L.Ramberg and A.S.Wideqvist, Arkiv.kemi, Mineral Geol. 12A, No 22, 12pp (1937); C.A. 32, 2511 (1938)
56) T.L.Cairns et al. J.Amer.chem.Soc. 80, 2777 (1958)
57) H.Hoffmann, Angew.Chem. 72, 77 (1960)

L e b e n s l a u f

Am 30.Januar 1932 wurde ich, H e r b e r t E g g e n s p e r g e r, als Sohn des Apothekers Karl Eggensperger und seiner Ehefrau Maria, geb. Egner, in Stuttgart geboren. 1933 übersiedelten meine Eltern nach Schömberg Kreis Calw, wo ich von 1938 bis 1942 die Volksschule besuchte. Im Herbst 1942 trat ich in das humanistische Reuchlin-Gymnasium zu Pforzheim ein und bestand dort 1951 die Reifeprüfung. Am 1.September desselben Jahres begann ich in der väterlichen Apotheke mit der Ausbildung als Apothekerpraktikant und setzte diese in der Städtischen Katharinenhospital-Apotheke in Stuttgart fort, wo ich 1953 auch die Pharmazeutische Vorprüfung ablegte. Im Herbst 1953 begann ich das Pharmaziestudium an der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen und schloss es mit dem Pharmazeutischen Staatsexamen im Oktober 1956 ab. Anschliessend studierte ich an derselben Universität Chemie, bestand im Juni 1957 die Prüfung zum Chemischen Vordiplom, im Juni 1959 die zum Chemischen Hauptdiplom. Seit Abschluss der Diplomarbeit im November 1960 arbeitete ich als Schüler von Professor Dr. Eugen Müller an vorliegender Doktorarbeit.

Meine akademischen Lehrer waren:
In Chemie:
K.Brodersen, H.Hellmann, G.Kortüm, W.Kossel, G.Möllenstedt, R.Mühleisen, E.Müller, W.Rüdorff, W.Schweizer, G.Wittig.
Im Nebenfach Pharmakologie:
K.Grell, M.Kiese, F.P.Möhres, K.Mörike.
In Pharmazie:
R.E.Bader, K.G.Bergner, E.Bünning, W.Hückel, K.Hummel, O.E.Schultz, W.Zimmermann.